



Optimisation de matériaux composites Si/Intermétallique/Al/C utilisés comme électrode négative dans des accumulateurs Li-ion

Claire Thaury

► To cite this version:

Claire Thaury. Optimisation de matériaux composites Si/Intermétallique/Al/C utilisés comme électrode négative dans des accumulateurs Li-ion. Matériaux. Université Paris-Est, 2015. Français. NNT : 2015PEST1068 . tel-01223468

HAL Id: tel-01223468

<https://theses.hal.science/tel-01223468>

Submitted on 2 Nov 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



UNIVERSITÉ
— PARIS-EST



UNIVERSITÉ
PARIS-EST CRÉTEIL
VAL DE MARNE



THÈSE

pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université Paris-Est

Spécialité : Sciences des matériaux
École doctorale : Sciences, Ingénierie et Environnement

présentée et soutenue publiquement par

Claire THAURY

le 20 Février 2015

Optimisation de matériaux composites Si/Intermétallique/Al/C utilisés comme électrode négative dans des accumulateurs Li-ion.

Co-dirigée par
Dr. Fermín CUEVAS et Dr. Michel LATROCHE

Devant le Jury :

M^{me} Cathie VIX
Mr Pierre-Emmanuel LIPPENS
Mr Jean-Louis BOBET
Mr Christian JORDY
Mr Fermín CUEVAS
Mr Michel LATROCHE

IS2M, Mulhouse (Présidente du Jury)
ICG-AIME, Montpellier (Rapporteur)
Université de Bordeaux (Rapporteur)
SAFT, Bordeaux (Examineur)
ICMPE-CMTR, Thiais (Directeur de thèse)
ICMPE-CMTR, Thiais (Directeur de thèse)

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein de l'ICMPE, Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, dans l'équipe de Chimie Métallurgique des Terres Rares sous la direction conjointe de Michel Latroche, directeur de l'institut, et Fermín Cuevas. Merci à Michel pour m'avoir accueillie au sein de l'Institut, pour sa patience, sa gentillesse et ses conseils toujours précieux. Merci à Fermín pour sa rigueur, sa disponibilité et sa bienveillance. Ils m'ont appris à me poser les bonnes questions et à ne jamais baisser les bras et pour cela je les remercie.

Ce travail de thèse n'aurait pas pu se réaliser sans le soutien financier et amical de la société SAFT. Merci à Georges Caillon pour son suivi et son accueil au sein de son équipe et à Christian Jordy pour son soutien, sa disponibilité et d'avoir partagé avec moi sa passion pour la recherche. Enfin je tiens à remercier Thierry Hézèque et Nadège Roumegous pour leur gentillesse et leur aide dans la réalisation des analyses électrochimiques.

Je suis particulièrement reconnaissante envers Messieurs Jean-Louis Bobet, professeur de l'Université de Bordeaux, et Pierre-Emmanuel Lippens, directeur de recherche au laboratoire d'Agrégats, Interfaces et Matériaux pour l'Energie AIME à Montpellier, d'avoir accepté de juger mon travail et d'en être les rapporteurs. Je remercie également Madame Cathie Vix, directeur de recherche à l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse d'avoir accepté d'être membre du jury de cette thèse. Je suis honorée de leur intérêt pour mes travaux.

Je tiens à remercier Jean-Marc Joubert de m'avoir accueillie au sein de l'équipe CMTR. Mes remerciements vont également à ceux qui m'ont aidé à réaliser certaines analyses : Eric Leroy et Julie Bourgon pour les analyses de microscopie électronique et en microsonde de Castaing, Rémy Pires et Marie-France Trichet pour m'avoir formée sur l'utilisation du microscope électronique à balayage et Cécile Fariaut-Georges pour son aide en électrochimie.

Je remercie tout particulièrement Valérie Lalanne, Fabrice Couturas, Benjamin Villeroy et Olivier Rouleau qui permettent à ce laboratoire de tourner efficacement et dans une bonne ambiance. Un grand merci à Dominique Alain et à Pascale Roch pour leur gentillesse et leur efficacité administrative.

Je remercie amicalement tous les occupants passés et présents du bureau R06 pour leur bonne humeur : Claudia, Marine, Eric, Fatma, Yassine et bien sur Tahar avec qui j'ai été heureuse et chanceuse de travailler.

Un grand merci au reste de l'équipe du CMTR et de l'ICMPE. Ce fût un cadre exceptionnel sur le plan humain pour réaliser ce travail. La liste est trop longue pour citer tout le monde. Je tiens cependant à remercier Olivier, Benjamin et Amaury d'avoir approfondi ma connaissance de la science-fiction. Merci à Delphine, Cécile, Junxian pour les discussions aiguilles et laine et à Dominique, Gladys et Nirina pour m'avoir montré que j'étais capable de danser. Une pensée pour les habitués du tramway, Stéphane, Valérie et Julien.

Merci à tous les doctorants que je n'ai pas encore cités : Safa, Hoda, Aurore, Véronique, Jean-Benoit, Zhinian, Mohamed, Riadh, Rym, Natacha, Paul, Anh et Nicola. Une pensée à Gaëlle et Cédric, doctorants dans l'équipe SPC. Merci aux anciens qui m'ont guidée et bon courage aux futurs docteurs: Ne lâchez rien !

Puisqu'une thèse n'est pas qu'un travail de laboratoire et que nos proches sont souvent impliqués dans nos pérégrinations de doctorants je tiens à remercier mes amis Bastien, François, Audrey, Laurent (club thésard for ever !), Julie, Damien, Sofia et Aurélie.

Je tiens à adresser une pensée toute particulière à Sébastien qui m'a accompagnée tout au long de ce travail de thèse. Nos rires m'ont permis de traverser ces trois années avec plus de sérénité et de recul. Je lui serai toujours reconnaissante pour sa patience et sa curiosité envers mon travail.

Merci à ma sœur Laure et à mon frère Cédric de m'avoir toujours servi de modèles.

Enfin je souhaite remercier mes parents Marie-Noëlle et André Thauray qui m'ont toujours soutenue et sans qui je ne serais pas là aujourd'hui. Merci à ma mère pour sa patience sans limite et à mon père de veiller sur moi et de me montrer la voie dans les moments de doutes.

Table des matières générale

INTRODUCTION GENERALE.....	1
BIBLIOGRAPHIE	6
CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART ET CONTEXTE BIBLIOGRAPHIQUE.....	7
1 LES ACCUMULATEURS ELECTROCHIMIQUES	9
1.1 PRINCIPE GENERAL	9
1.2 GRANDEURS CARACTERISTIQUES	10
1.3 LES PRINCIPAUX TYPES D'ACCUMULATEURS	12
1.4 LES ACCUMULATEURS LITHIUM-ION	13
2 LES COMPOSANTS D'UN ACCUMULATEUR LITHIUM-ION.....	17
2.1 LES ELECTROLYTES	17
2.2 PROPRIETES ET MECANISMES DES MATERIAUX D'ELECTRODES.....	19
2.3 LES ELECTRODES POSITIVES.....	22
2.4 LES ELECTRODES NEGATIVES	24
3 LE COMPOSITE $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4/\text{Si}/\text{Al}/\text{C}$	31
3.1 HISTORIQUE ET PRINCIPE DE CES MATERIAUX	31
3.2 QUELQUES RESULTATS ISSUS DES TRAVAUX PRECEDENTS	32
3.3 OBJECTIFS DE L'ETUDE	43
BIBLIOGRAPHIE	44
CHAPITRE 2 : TECHNIQUES EXPERIMENTALES	51
1 SYNTHESE DES MATERIAUX COMPOSITES	53
1.1 PREPARATION DES COMPOSES INTERMETALLIQUES.....	53
1.2 BROYAGE REACTIF DE HAUTE ENERGIE (OU BROYAGE MECANIQUE).....	54
2 CARACTERISATIONS STRUCTURALES	58
2.1 DIFFRACTION DES RAYONS X SUR POUDRES	58
2.2 MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE	66
2.3 MICROSONDE DE CASTAING.....	69
2.4 MICROSCOPE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION (MET).....	69
3 CARACTERISATIONS ELECTROCHIMIQUES	71
3.1 PREPARATION DES ELECTRODES.....	71
3.2 LE CYCLAGE GALVANOSTATIQUE	72

3.3	LA VOLTAMETRIE CYCLIQUE	73
	BIBLIOGRAPHIE	74
 CHAPITRE 3 : INFLUENCE DES CONDITIONS DE PREPARATION ET DU RAPPORT ENTRE LES		
CONSTITUANTS DU COMPOSITE		75
1	INFLUENCE DU TAUX DE CARBONE.....	77
1.1	CARACTERISATIONS STRUCTURALES	77
1.2	CARACTERISATIONS ELECTROCHIMIQUES.....	94
1.3	RECAPITULATIF	102
2	INFLUENCE DU TAUX DE SILICIUM	104
2.1	CARACTERISATIONS STRUCTURALES	104
2.2	CARACTERISATIONS ELECTROCHIMIQUES.....	111
2.3	RECAPITULATIF	115
3	RESUME DE CE CHAPITRE	117
	BIBLIOGRAPHIE	120
 CHAPITRE 4 : MODIFICATION DE LA CHIMIE DE SURFACE DU SILICIUM.....		121
1	ENROBAGE DU SILICIUM AVEC DU CARBONE	123
1.1	CARACTERISATION DU SILICIUM.....	123
1.2	CARACTERISATIONS STRUCTURALES DES COMPOSITES	128
1.3	CARACTERISATIONS ELECTROCHIMIQUES DES COMPOSITES	135
1.4	RECAPITULATIF	138
2	ENROBAGE DU SILICIUM AVEC UNE COUCHE D'OXYDE	139
2.1	CARACTERISATION DU SILICIUM.....	139
2.2	CARACTERISATIONS STRUCTURALES DU COMPOSITE	141
2.3	CARACTERISATIONS ELECTROCHIMIQUES DES COMPOSITES	146
2.4	RECAPITULATIF	149
3	RESUME DE CE CHAPITRE	150
	BIBLIOGRAPHIE	153
 CHAPITRE 5 : INFLUENCE DE LA NATURE DE L'INTERMETALLIQUE SUR LES PROPRIETES		
ELECTROCHIMIQUES.....		155
1	UTILISATION D'UN ALLIAGE ZINC ALUMINIUM.....	157

1.1	BIBLIOGRAPHIE.....	157
1.2	CARACTERISATION DE L'ALLIAGE.....	159
1.3	CARACTERISATIONS STRUCTURALES DU COMPOSITE	164
1.4	CARACTERISATIONS ELECTROCHIMIQUES.....	167
1.5	RECAPITULATIF	170
2	UTILISATION D'UN INTERMETALLIQUE DE CUIVRE ETAIN	171
2.1	OBJECTIF DE L'ETUDE	171
2.2	SYNTHESE ET CARACTERISATION STRUCTURALE DE L'INTERMETALLIQUE	172
2.3	CARACTERISATIONS STRUCTURALES DES COMPOSITES	173
2.4	CARACTERISATIONS ELECTROCHIMIQUES DU COMPOSITE.....	174
2.5	RECAPITULATIF	179
3	UTILISATION D'UN INTERMETALLIQUE DE COBALT ETAIN	180
3.1	SYNTHESE ET CARACTERISATION DU PRECURSEUR	181
3.2	CARACTERISATIONS STRUCTURALES DU COMPOSITE	185
3.3	CARACTERISATIONS ELECTROCHIMIQUES.....	190
3.4	RECAPITULATIF	193
4	RESUME DE CE CHAPITRE	194
	BIBLIOGRAPHIE	196
	CHAPITRE 6 : DISCUSSION ET CONCLUSION GENERALE.....	199
1	DISCUSSION.....	201
1.1	OPTIMISATION DES TENEURS EN CARBONE ET EN SILICIUM.....	201
1.2	APPAUVRISSMENT EN NICKEL LORS DU BROYAGE.....	202
1.3	LE ROLE DE LA MATRICE LORS DE LA LITHIATION.....	204
1.4	ROLE DE LA REACTIVITE AVEC LE SILICIUM.....	205
1.5	RECAPITULATIF DES RESULTATS ELECTROCHIMIQUES.....	206
2	CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	209
	BIBLIOGRAPHIE	212
	ANNEXE A : RESULTATS DETAILLES DES AFFINEMENTS RIETVELD DU CHAPITRE 3.....	i
	ANNEXE B : CALCULS ET INTERPRETATION DES PROFILS NIVEAUX HAUTS ET BAS.....	vii

Introduction générale

Le 2 novembre 2014, le groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC) a publié la synthèse du cinquième rapport sur le changement climatique [1]. Ce rapport, qui synthétise les travaux publiés de milliers de chercheurs, présente des conclusions alarmantes sur le lien entre l'activité humaine et le réchauffement climatique. Il confirme notamment que les changements observés ces dernières décennies sont sans précédent depuis des millénaires : réchauffement des océans et de l'atmosphère, diminution de la cryosphère, élévation du niveau de la mer et augmentation des gaz à effet de serre dans l'atmosphère. Il prévoit par exemple que le niveau des mers pourrait s'élever, quel que soit le scénario de hausse examiné, de 29 à 82 centimètres d'ici la fin du siècle. Ceci impactera directement jusqu'à une personne sur dix dans le monde. On sait à présent qu'une hausse des températures est inéluctable et les efforts se concentrent donc sur la limitation de cette hausse à 2°C. Cependant, le GIEC estime que cet objectif ne pourra être atteint que si l'on suit les trajectoires des scénarios les plus optimistes et donc les plus ambitieux (Figure I-1). Pour atteindre cet objectif, on estime que les émissions totales cumulées de CO₂ ne devront pas dépasser 1000 à 1500 Gt d'ici 2100 sachant qu'en 2011 le total de ces émissions cumulées avait déjà atteint les 531 Gt. Ainsi pour maintenir la hausse des températures à 2°C, les émissions de gaz à effet de serre devront diminuer de 10% par décennie d'ici à 2100.

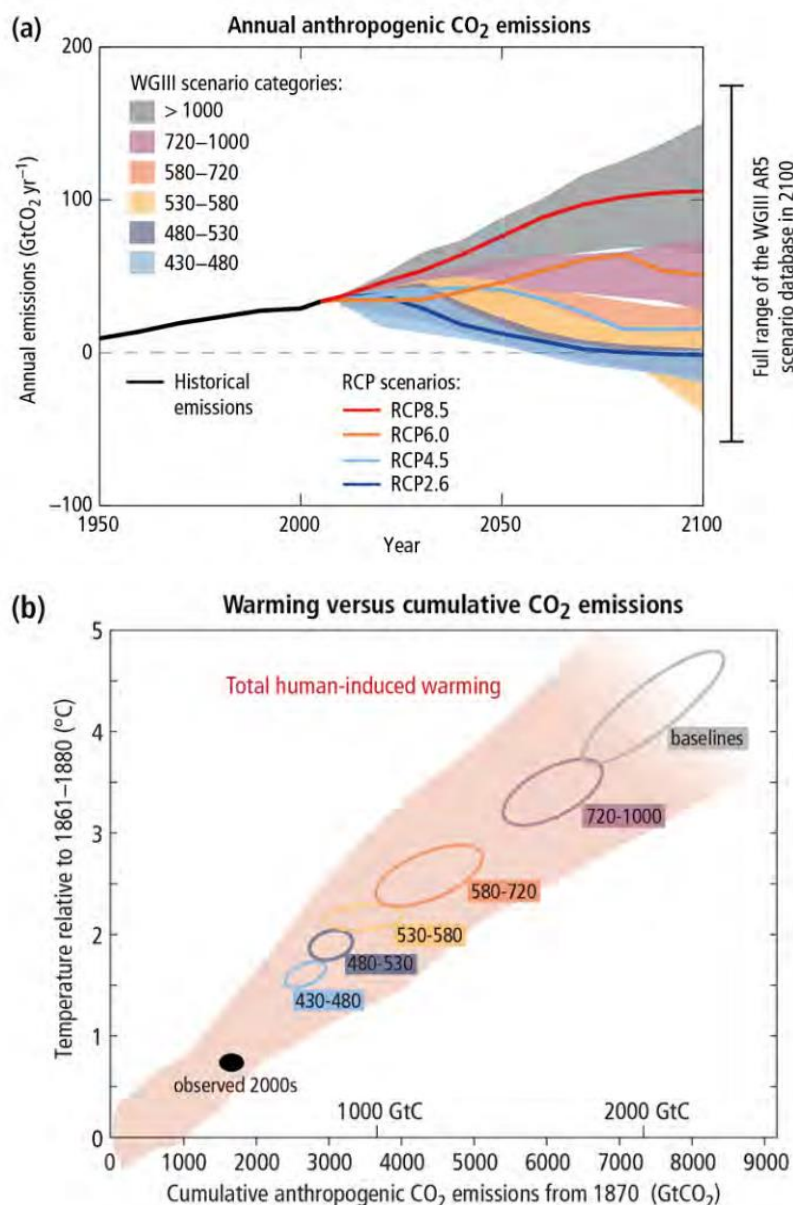


Figure I-1 : (a) Emissions annuelles de CO₂ passées et futures selon plusieurs scénarios examinés par le GIEC et (b) augmentations des températures moyennes à la surface de la Terre présente ou futures (2100) comparées aux températures moyennes sur la période 1861-1880 (les augmentations futures sont calculées à partir des différents scénarios de la figure a) [1].

Pour limiter ces émissions, il est donc nécessaire de réaliser des changements à grande échelle dans plusieurs domaines :

- Les émissions de CO₂ dues à la production d'énergie devront baisser de 90% d'ici à 2070 (comparées aux émissions de 2010). Ceci pourra être réalisé à travers le développement des énergies renouvelables, du nucléaire et de l'amélioration du rendement des centrales thermiques.
- Dans le domaine des transports, une meilleure efficacité énergétique des moteurs et des carburants est nécessaire ainsi que le développement de solutions de transports

alternatives tel que le vélo ou les transports en communs. Ces améliorations pourront aussi passer par le développement des véhicules électriques non émetteurs de CO₂.

- L'adoption de normes de construction et de rénovation ambitieuses dans le bâtiment permettra la diminution des émissions de ce secteur.
- Dans l'industrie, une modernisation des technologies énergivores et l'optimisation des procédés (récupération de la chaleur résiduelle par exemple) permettra la diminution de 25% par rapport au niveau actuel des émissions de gaz à effet de serre.
- L'accélération du reboisement et une gestion durable des terres agraires permettra une captation d'une partie du CO₂ émis.

Le développement des énergies renouvelables et des véhicules électriques (VE) passera par une amélioration des systèmes de stockage électriques. En effet, mis à part le stockage hydraulique, les énergies renouvelables sont intermittentes (énergie solaire, éolienne ou hydrolienne). Leur utilisation à grande échelle nécessite donc un stockage électrique efficace pour permettre une fourniture optimale et régulière. Du côté des véhicules électriques, on estime qu'en Europe une autonomie moyenne de 308 km entre deux charges est nécessaire pour faire accepter cette technologie au plus grand nombre [2]. Actuellement les voitures électriques grand public atteignent difficilement les 200 km d'autonomie et les voitures de luxe parviennent à 500 km d'autonomie (Tesla – Model S) [3]. Il y a donc ici des améliorations à apporter aux systèmes de stockage pour rendre les VE compétitifs face aux véhicules thermiques. D'autant qu'il est urgent de développer une alternative aux moteurs thermiques pour s'affranchir de la dépendance actuelle au pétrole.

En plus de ces deux domaines, le développement et la popularisation des technologies électroniques portables (ordinateurs, appareils photos, caméscopes, baladeurs et téléphones) requièrent des batteries rechargeables toujours plus denses énergétiquement (miniaturisation) et durables.

Les batteries rechargeables ou accumulateurs sont des générateurs électrochimiques qui restituent l'énergie chimique générée par des réactions électrochimiques sous forme d'énergie électrique. Plusieurs types d'accumulateurs sont commercialisés aujourd'hui. On peut citer les batteries au plomb acide, les accumulateurs nickel cadmium (Ni-Cd), les batteries nickel-métal hydrure (Ni-MH) ou les batteries à ion lithium.

Actuellement la majorité des véhicules électriques hybrides fonctionnent à l'aide de batteries Ni-MH mais on estime que 70% des hybrides et 100% des VE fonctionneront en 2020

avec une batterie lithium-ion [4]. Cette technologie d'accumulateur semble en effet la plus appropriée pour l'application véhicule électrique de par ses fortes énergie et puissance spécifiques. Ces caractéristiques permettent l'obtention de batteries légères et de faibles volumes.

Les batteries lithium-ion connaissent un succès fulgurant depuis leur commercialisation en 1992 par l'entreprise Sony. En plus des bonnes propriétés citées précédemment, ce succès est dû à leur potentiel de fonctionnement élevé, à leur absence d'effet mémoire, à leur bon comportement à des régimes élevés. La technologie lithium-ion souffre cependant de quelques limitations telles que son prix, son temps de charge et elle pose des problèmes de sécurité à cause de l'utilisation d'électrolytes inflammables. De plus, pour être vraiment compétitive face aux moteurs thermiques dans le VE, il est nécessaire d'augmenter fortement la densité d'énergie (Figure I-2-a). Pour solutionner les problèmes que posent ces batteries, de nombreuses recherches sont en cours dont le remplacement des matériaux d'électrodes actuels que cela soit à l'électrode positive ou à la négative. A la négative, beaucoup d'espoirs se fondent sur le remplacement du graphite utilisé à l'heure actuelle par des matériaux ayant des capacités plus importantes tels que le silicium. L'utilisation de nanofils de silicium pourrait par exemple multiplier par deux ou trois la densité d'énergie des accumulateurs lithium-ion (Figure I-2-b). C'est dans ce contexte que se place la présente étude.

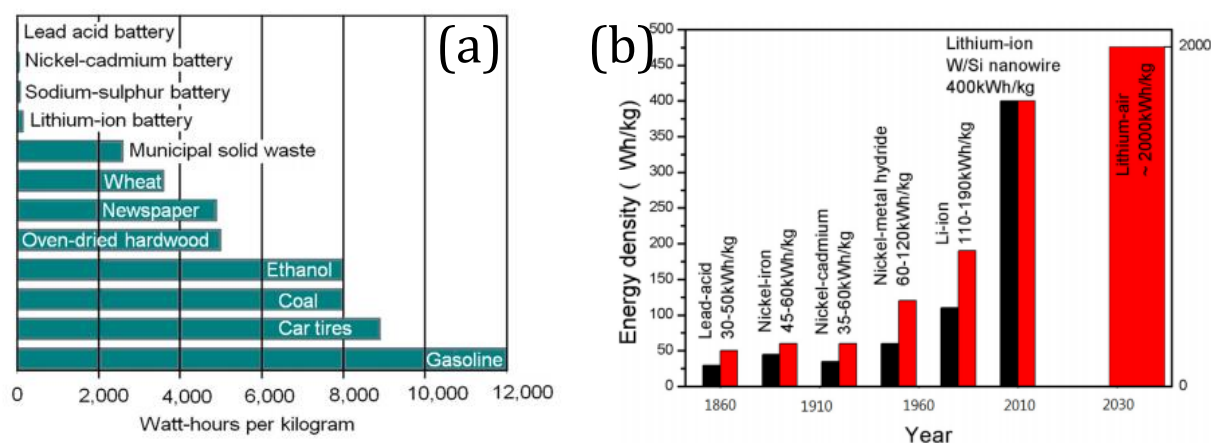


Figure I-2 : (a) Comparaison entre les densités d'énergie de différents matériaux et (b) évolution des densités d'énergie de différentes technologies d'accumulateurs [4].

Les travaux présentés dans ce mémoire sont issus d'une collaboration entre l'équipe de Chimie Métallurgique des Terres Rares de l'ICMPE (Institut de Chimie et des Matériaux de Paris-Est) et la société SAFT batteries. Cette étude s'inscrit dans la suite des travaux de thèse de Z. Edfouf [5]. Lors de cette précédente étude, des matériaux du type $\text{Si}_x\text{Ni}_y\text{Sn}_z\text{Al}_u\text{C}_v$ ont été développés et ont fait l'objet d'un dépôt de brevet en 2010 [6] grâce à leurs propriétés électrochimiques très

intéressantes. L'objectif des présents travaux est l'optimisation de ces composites dans le but de maximiser leurs propriétés électrochimiques.

Cette étude sera développée en six parties. Dans un premier chapitre nous présenterons un rapide état de l'art et historique sur les accumulateurs. Le principe général de fonctionnement des accumulateurs électrochimiques ainsi que les grandeurs caractéristiques de ces systèmes seront présentés. Une étude bibliographique sur les différents composants d'un accumulateur lithium ion sera ensuite faite en insistant particulièrement sur les matériaux innovants de l'électrode négative. Enfin nous donnerons un rapide aperçu des travaux réalisés précédemment sur les matériaux du type $\text{Si}_x\text{Ni}_y\text{Sn}_z\text{Al}_u\text{C}_v$.

Le deuxième chapitre de ce manuscrit sera consacré à la présentation des techniques de synthèse et de caractérisation utilisées dans le cadre de ces travaux.

Dans les chapitres 3, 4 et 5 seront présentés les travaux d'optimisations de ce type de composite. Plusieurs stratégies ont été développées ici :

- Dans le chapitre 3 nous présenterons l'optimisation de la composition du composite précédemment étudié. Nous avons donc fait varier les teneurs en carbone et en silicium. L'influence de ces deux paramètres sur les propriétés structurales et électrochimiques sera détaillée.
- Dans le chapitre 4, l'influence de l'état de surface du silicium sur les propriétés de ces composites sera exposée. Nous avons utilisé deux siliciums ayant des propriétés surfaciques différentes : un silicium est recouvert de carbone et l'autre est oxydé en surface.
- L'idée développée dans le chapitre 5 est le remplacement de l'intermétallique de nickel-étain utilisé précédemment par d'autres alliages susceptibles d'avoir des propriétés intéressantes pour cette application. Un alliage eutectoïde de zinc-aluminium a tout d'abord été testé puis un intermétallique de cuivre étain pour finir avec un alliage de cobalt-étain.

Finalement, dans le dernier chapitre de ce manuscrit, nous discuterons des résultats expérimentaux obtenus et nous conclurons quant à l'optimisation de ces composés. Des idées d'améliorations et de stratégies à développer seront aussi données.

Bibliographie

- [1] Climate Change 2014: Synthesis Report, *Intergovernmental Panel on Climate Change* (2014), <http://www.ipcc.ch/report/ar5/syr/>.
- [2] I. G. Bunzeck, C. F. J. Feenstra, M. Paukovic, *Preferences of potential users of electric cars related to charging - A survey in eight EU countries*.
- [3] Les voitures électriques disponibles en France, *AVEM*, <http://www.avem.fr/voiture-electrique.html>.
- [4] B. Diouf, R. Pode, Potential of lithium-ion batteries in renewable energy, *Renewable Energy* **76** (2015), 375–380.
- [5] Z. Edfouf, THÈSE Étude de nouveaux matériaux composites de type Si/Sn-Ni/Al/C pour électrode négative de batteries lithium ion, Université Paris-Est Créteil, (2011), 252 p.
- [6] C. Jordy, G. Caillon, C. Audry, et coll., Composition de matière active pour électrode négative d'accumulateur lithium-ion, 2013.

Chapitre 1

Etat de l'art et contexte bibliographique

Dans ce chapitre, le sujet de cette thèse sera replacé dans son contexte scientifique. Les points essentiels concernant les accumulateurs seront d'abord présentés, en insistant particulièrement sur l'accumulateur Li-ion et les raisons de son succès actuel. Les différents composants d'un accumulateur lithium-ion seront ensuite décrits ainsi que les stratégies visant à améliorer cette technologie. Dans une dernière partie, les travaux antérieurs à cette thèse seront succinctement exposés.

Table des matières

1	LES ACCUMULATEURS ELECTROCHIMIQUES	9
1.1	PRINCIPE GENERAL	9
1.2	GRANDEURS CARACTERISTIQUES	9
1.3	LES PRINCIPAUX TYPES D'ACCUMULATEURS	12
1.4	LES ACCUMULATEURS LITHIUM-ION	14
2	LES COMPOSANTS D'UN ACCUMULATEUR LITHIUM-ION.....	17
2.1	LES ELECTROLYTES	17
2.2	PROPRIETES ET MECANISMES DES MATERIAUX D'ELECTRODES.....	19
2.2.1	<i>Propriétés des matériaux d'électrodes.....</i>	19
2.2.2	<i>Les différents types de réaction dans les matériaux d'électrodes[47]</i>	20
2.3	LES ELECTRODES POSITIVES.....	22
2.4	LES ELECTRODES NEGATIVES	24
2.4.1	<i>Le carbone</i>	24
2.4.2	<i>Les alliages à base de lithium.....</i>	25
2.4.3	<i>Les composés intermétalliques.....</i>	28
2.4.4	<i>Matériaux composites et nanostructurés</i>	29
3	LE COMPOSITE $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4/\text{Si}/\text{Al}/\text{C}$ [132–135]	31
3.1	HISTORIQUE ET PRINCIPE DE CES MATERIAUX	31
3.2	QUELQUES RESULTATS ISSUS DES TRAVAUX PRECEDENTS	32
3.2.1	<i>Composé intermétallique</i>	32
3.2.2	<i>Composite.....</i>	36
3.3	OBJECTIFS DE L'ETUDE	43
	BIBLIOGRAPHIE	44

1 Les accumulateurs électrochimiques

1.1 Principe général

Un accumulateur électrochimique est un système permettant de convertir de manière réversible l'énergie chimique en énergie électrique. C'est un dipôle polarisé qui comporte un pôle positif et un pôle négatif reliés par un système conducteur électronique d'un côté et par un système conducteur ionique de l'autre. L'ensemble constitue une cellule électrochimique. Les pôles sont des jonctions électronique-ionique (ou électrode-électrolyte) et sont le siège de réactions d'oxydoréductions. L'électrode où se déroule l'oxydation est l'anode et celle de la réduction est la cathode (Figure 1.1). En décharge, la cellule fonctionne en générateur d'énergie (réactions d'oxydoréductions spontanées); elle est nommée pile. A contrario, en charge, la cellule se comporte en récepteur d'énergie (réactions d'oxydoréductions non spontanées) [1,2].

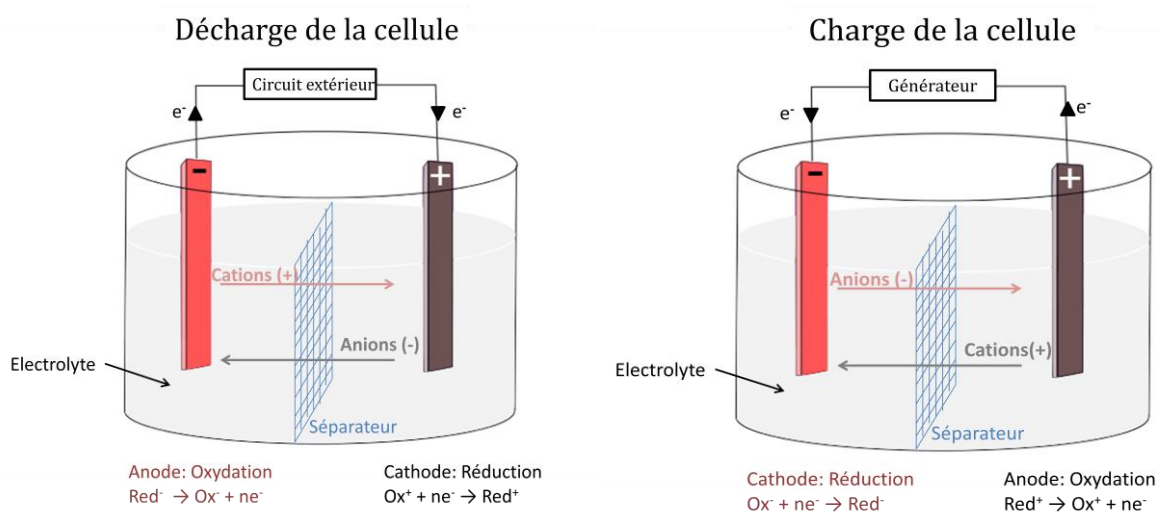


Figure 1.1: Fonctionnement schématique d'un accumulateur électrochimique en décharge (pile, à gauche) et en charge (électrolyseur, à droite).

En décharge, les électrodes libèrent des ions qui migrent à travers l'électrolyte. Ce déplacement de charge est compensé par le passage d'électrons dans le circuit extérieur pour conserver la neutralité électrique. L'électrolyte assure la liaison ionique entre les deux pôles et peut être liquide ou solide. Les cellules électrochimiques peuvent contenir un séparateur qui est une membrane perméable aux ions. Son rôle est d'empêcher le court-circuit entre les deux électrodes tout en assurant un transfert rapide des ions [3].

1.2 Grandeurs caractéristiques

Plusieurs grandeurs sont nécessaires pour caractériser les performances électrochimiques d'un accumulateur :

- La capacité (mA.h) représente la quantité d'électricité disponible lors de la décharge. Elle est donnée par la loi de Faraday (Équation 1.1)[4]:

$$Q = I \times t = \frac{m n F \times 10^3}{M \times 3600} \quad \text{Équation 1.1}$$

avec I	le courant (mA)
t	la durée de la décharge (h)
m	la masse du matériau actif (g)
n	le nombre d'électrons échangés par mole de matériau actif
M	la masse molaire du matériau actif (g.mol ⁻¹)
F	la constante de Faraday (F = 96500 C.mol ⁻¹)

- La capacité massique (mAh.g⁻¹) découle directement de l'Équation 1.1 :

$$Q_m = \frac{I \times t}{m} = \frac{n F \times 10^3}{M \times 3600} \quad \text{Équation 1.2}$$

Dans ce manuscrit la capacité sera exprimée par gramme de matériau actif.

- La tension (V) de la cellule est appelée force électromotrice (f.e.m.). Elle est reliée au quotient réactionnel, Q_r , de la réaction électrochimique par la formule de Nernst (Équation 1.3)[5] :

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q_r \quad \text{Équation 1.3}$$

avec E^0	la force électromotrice standard de la cellule en circuit ouvert (V). Elle est égale à la différence entre les tensions d'abandon des deux pôles (par rapport à la même référence).
R	la constante molaire des gaz parfaits (R=8,314 J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
T	la température absolue (K)
Q_r	le quotient réactionnel à l'instant t (relié aux activités chimiques de chaque espèce)

En décharge, la tension mesurée entre les électrodes est toujours inférieure à la f.e.m. prévue par l'Équation 1.3 à cause de phénomènes limitants comme par exemple la chute de tension ohmique (due aux résistances des différents éléments de la cellule) ou la chute de tension de concentration (baisse de concentration des espèces actives au voisinage de la surface des électrodes) [6].

- L'énergie électrique délivrée lors d'une décharge est donnée dans l'Équation 1.4. Elle s'exprime en watt-heure ou en joule (1 W.h = 3600 J) :

$$W (W.h) = \int_0^{t_f} U(t) \times I(t) dt \quad \text{Équation 1.4}$$

- avec t_f la durée de la décharge (h)
 t le temps de décharge (h)
 U la différence de potentiel mesurée entre les deux électrodes en fonction du temps (V)
 I le courant (A) en fonction du temps

Pour tenir compte de la masse et de l'encombrement d'un accumulateur (en cas, par exemple, de contraintes d'espace dans l'application) l'énergie est souvent exprimée en densité d'énergie volumique (W.h.L⁻¹) ou en densité d'énergie massique (W.h.g⁻¹).

- La puissance électrique (W ou kW) représente l'aptitude de la cellule à fournir rapidement de l'énergie (Équation 1.5).

$$P (W) = \frac{1}{t_f} \int_0^{t_f} U(t) \times I(t) dt \quad \text{Équation 1.5}$$

- L'efficacité coulombique (%) est un paramètre permettant de mesurer la rétention de capacité à chaque cycle entre la charge et la décharge. Elle est définie dans l'Équation 1.6 [7].

$$\varepsilon = \frac{Q_{\text{décharge}}}{Q_{\text{charge}}} \times 100 \quad \text{Équation 1.6}$$

Une efficacité coulombique supérieure à 99,98% est attendue pour des applications nécessitant une longue durée de vie. Ainsi, après 1000 cycles la capacité résiduelle sera de 80% pour une efficacité coulombique de 99,98% (0,02% de perte par cycle).

- Le régime de cyclage noté C/n détermine le courant auquel il faut cycliser la cellule pour obtenir l'ensemble de la capacité théorique en n heures. C représente la capacité théorique ou attendue. Par exemple, un régime de C/10 permettra de décharger une cellule en 10 heures.

1.3 Les principaux types d'accumulateurs

En 1859, Gaston Planté mit au point un système constitué de deux feuilles de plomb enroulées en spirales et plongées dans une solution d'acide sulfurique. Dans ce système, une toile de lin faisait office de séparateur. En couplant cette cellule à une pile, Gaston Planté observa la formation d'oxyde de plomb à la surface du pôle positif et une consommation de matière sur le pôle négatif. Lorsqu'il retira la pile, il constata qu'il pouvait récupérer une énergie électrique sous forme de courant. Le premier accumulateur était né et plus particulièrement l'accumulateur au plomb [1,8]. La technologie s'est depuis perfectionnée : le peroxyde de plomb est utilisé comme électrode positive et la toile de lin a été remplacée par un polymère microporeux. Elle reste très compétitive face à la concurrence grâce à sa robustesse, sa simplicité, sa recyclabilité et son faible prix [9,10]. Elle est utilisée dans des applications qui demandent une puissance importante ou qui n'ont pas de contrainte d'espace car ces accumulateurs ont une faible énergie spécifique (Figure 1-2) [11]. Les batteries au plomb sont majoritairement utilisées dans les domaines du démarrage, de l'alimentation auxiliaire, des véhicules thermiques et dans le domaine des batteries stationnaires qui peuvent disposer d'un espace important (télécommunications, signalisation des chemins de fer, dispositifs de secours) [11]. Plus marginalement, cette technologie est utilisée dans le stockage intermédiaire des énergies renouvelables [12]

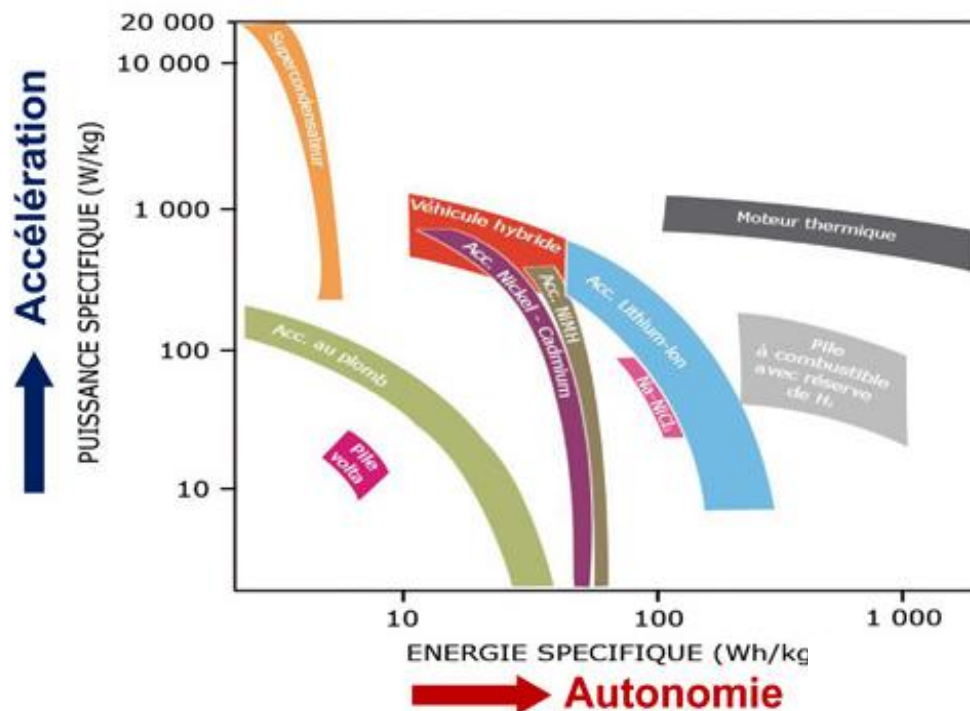


Figure 1-2: Diagramme de Ragone de différents types de dispositifs énergétiques [13]

Les accumulateurs nickel-cadmium (Ni-Cd) furent découverts en 1900 par le Suédois Waldemar Jungner. Ils sont composés d'hydroxyde de nickel à l'électrode positive, de cadmium à l'électrode négative et d'une solution aqueuse de potasse comme électrolyte [8]. Le premier modèle développé avait des performances proches de celles des accumulateurs au plomb sauf en décharge rapide. Il fallut attendre les années 1950 pour que cet accumulateur soit commercialisé à grande échelle dans sa version améliorée : utilisation de plaques de nickel frittées aux électrodes améliorant la cinétique et développement d'accumulateurs étanches [14,15]. Depuis les années 80, l'utilisation d'une mousse de nickel a permis d'apporter un gain de 30% en énergie par rapport aux accumulateurs à électrodes frittées [1]. Les points forts de cette technologie sont sa robustesse (bonne résistance aux décharges profondes et surcharges occasionnelles), sa résistance mécanique, sa recyclabilité et sa puissance à basse température [9]. Pour les applications portables, à cause de sa toxicité, l'utilisation du cadmium dans les batteries est limitée, par une directive Européenne de 2006, aux systèmes d'alarmes et d'urgences, aux équipements médicaux et à l'outillage sans fil [16].

A la même époque que W. Junger, Thomas Edison développa un accumulateur nickel-fer (Ni-Fe). C'est un système très analogue au Ni-Cd mais la technologie nickel-fer est pénalisée par une énergie massique faible, de mauvaises performances à basse température et un fort taux d'autodécharge (~40% par mois). Ces défauts limitèrent le développement de cette technologie à quelques pays et à des applications identiques à celles du Ni-Cd [14].

Dans les accumulateurs Nickel-Métal hydrure (Ni-MH), le cadmium a été remplacé par un alliage métallique hydrurable. Cette technologie a été commercialisée au début des années 90 suite à 20 ans de développement sur les alliages susceptibles de stocker de l'hydrogène [1]. Le remplacement du cadmium permet d'obtenir des capacités (massique et volumique) et une densité d'énergie supérieures par rapport aux accumulateurs Ni-Cd. Cela permet aussi de s'affranchir du cadmium qui nécessite une parfaite collecte des accumulateurs usagers pour assurer son recyclage, ce qui n'est pas encore le cas pour les accumulateurs pour applications portables. Ces deux technologies sont néanmoins proches en termes de densité de puissance (Figure 1-2). Grâce à leur bonne densité d'énergie, les accumulateurs Ni-MH ont été très utilisés dans les applications portables, en remplacement des accumulateurs Ni-Cd et dans les véhicules électriques hybrides. Depuis quelques années ils sont en forte compétition avec la technologie lithium-ion[17].

1.4 Les accumulateurs lithium-ion

Le développement dans les années 1960 des dispositifs médicaux implantables, du marché de l'électronique et des technologies militaires énergivores a révélé les limites des batteries de l'époque : trop lourdes ou volumineuses et pas assez puissantes. C'est dans ce contexte que les scientifiques se sont intéressés au lithium comme matériau de batterie primaire (non rechargeable) car il présente des caractéristiques attrayantes (Tableau 1-1): c'est un métal léger, très réducteur (potentiel standard le plus faible du tableau périodique) et très bon conducteur électronique. Enfin, en tant que métal alcalin, le lithium libère facilement son électron de valence. Ces propriétés permettent de réaliser des accumulateurs de haute densité d'énergie (f.e.m. en circuit ouvert autour de 4 V) avec une capacité massique importante.

Tableau 1-1 : Caractéristiques de métaux utilisés comme matériaux d'anode [5]

Matériaux	Masse atomique (g.mol ⁻¹)	Potentiel standard à 25°C (V)	Densité	Valence	Capacité massique (Ah/g)
Li	6,94	-3,05	0,534	1	3,86
Na	23,0	-2,7	0,97	1	1,16
Mg	24,3	-2,4	1,74	2	2,20
Al	26,9	-1,7	2,7	3	2,98
Ca	40,1	-2,87	1,54	2	1,34
Fe	55,8	-0,44	7,85	2	0,96
Zn	65,4	-0,76	7,1	2	0,82
Cd	112	-0,40	8,65	2	0,48
Pb	207	-0,13	11,3	2	0,26

Les premières piles non rechargeables au lithium commercialisées furent les lithium-iode spécialement conçues pour les stimulateurs cardiaques. Elles apportèrent une durée de vie trois fois plus élevée pour un volume moins important que la technologie utilisée précédemment sur cette application [5,18]. Ce succès ouvrit la voie à la recherche sur les piles au lithium dont un grand nombre sont encore utilisées aujourd'hui: Li/SO₂, Li/CuO, Li/MnO₂ [19]...

Les accumulateurs au lithium ont vu le jour à la fin des années 70 lorsque des matériaux d'insertion et d'intercalation pouvant accepter et relâcher le lithium dans l'électrode positive ont été développés. Ces accumulateurs, commercialisés par les compagnies Exxon et Moli, étaient respectivement composés de TiS₂ et de MoS₂ à la positive, de lithium métal à la négative et d'un électrolyte organique liquide. Ils furent retirés rapidement du marché à cause de problèmes de sécurité causés par l'utilisation du lithium métallique :

- Une augmentation accidentelle de la température peut provoquer le déclenchement de réactions exothermiques entre le lithium et l'électrolyte entraînant un emballement thermique et l'explosion de l'accumulateur [20].
- Lors des premiers cycles, le lithium réagit avec l'électrolyte pour former une couche de passivation nommée SEI (Solid Electrolyte Interface) perméable aux ions lithium. Des irrégularités sur cette surface peuvent mener à la formation de dendrites de lithium. Ces dernières peuvent percer le séparateur et provoquer un court-circuit menant à un emballement thermique [1,21].

Pour réduire ces problèmes de sécurité, deux solutions ont été envisagées : utiliser des électrolytes assurant la stabilité mécanique du lithium ou remplacer le lithium métallique par un matériau d'anode moins réactif. En 1978, Armand proposa l'utilisation d'un électrolyte solide polymère[22]. Cet électrolyte pose néanmoins un problème de conductivité ionique qui implique une utilisation à 80°C. Il a fallu attendre les années 2000 pour voir l'essor de cette technologie, notamment son utilisation dans les voitures électriques « Bluecar » du groupe Bolloré avec sa batterie lithium métal polymère [23].

L'amélioration de la sécurité des batteries au lithium est donc essentiellement passée par le remplacement du lithium métallique par un matériau moins réactif. L'utilisation d'un alliage LiAl a été envisagée par l'équipe de Rao [24] en 1977. Cette solution a rapidement été rejetée à cause de la faible durée de vie de la batterie due à des problèmes de gonflement de l'électrode lors de la lithiation de l'aluminium (voir paragraphe 2.4.2). Dans le même temps, de grandes avancées ont été réalisées dans le domaine des matériaux d'intercalation [25,26]. L'idée consiste à utiliser le lithium en insertion dans des structures hôtes aux deux pôles. Les équipes de Scrosati [27] et de Murphy [28] ont été les premières à développer et à tester ce concept mais sans arriver à des densités d'énergie et de puissance intéressantes. La première batterie lithium-ion a pu être commercialisée en 1991 par l'entreprise Sony suite à plusieurs avancées majeures: J. Goodenough montra en 1979 [29] que des batteries à haute densité d'énergie pouvaient être réalisées en utilisant des oxydes de cobalt lithiés comme électrodes positives. Concernant la négative, R. Yazami réussit à intercaler du lithium dans du graphite de manière réversible en 1983 [30] ce qui a permis le développement d'électrodes négatives stables, de bas potentiel tout en gardant une capacité intéressante et une bonne conductivité électronique. La combinaison de ces deux matériaux composa les premières batteries lithium-ion qui connaissent encore aujourd'hui un grand succès.

Une cellule d'accumulateur lithium-ion est donc composée de deux matériaux d'intercalation du cation Li^+ (Figure 1-3). L'accumulateur commercialisé par Sony, toujours

fréquemment utilisé aujourd'hui, est composé de LiCoO_2 à l'électrode positive et de carbone graphite à l'électrode négative. Entre ces deux électrodes se trouvent un électrolyte et un ou plusieurs séparateurs. L'électrolyte est généralement composé de sels de lithium dissous dans un mélange de solvants organiques non aqueux. Le séparateur sert à empêcher les court-circuits entre les deux électrodes et, en raison de ses propriétés de mouillabilité, peut servir comme réservoir d'électrolyte. Les séparateurs sont fréquemment constitués de polyéthylène ou de polypropylène[7].

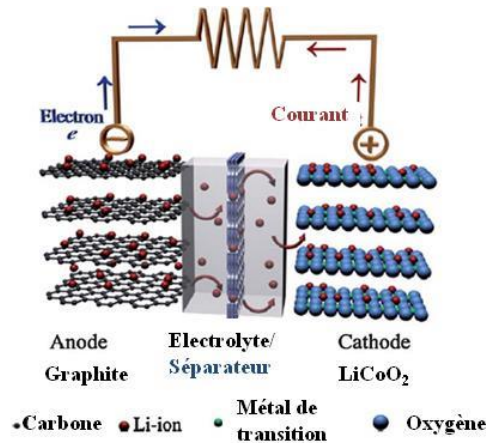
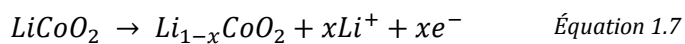
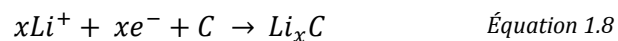


Figure 1-3: Schéma d'une cellule Li-ion C/ LiCoO_2 pendant la décharge [31]

Lors de la charge, les ions Li^+ sont extraits de l'électrode positive selon la réaction d'oxydation de l'Équation 1.7.



Les cations de lithium vont migrer jusqu'à l'électrode négative pour s'insérer entre les feuillets de graphène (Équation 1.8).



Le rôle du lithium est donc de compenser les charges lors des réactions électrochimiques alternativement à la positive (décharge) et à la négative (charge). Ce mouvement d'aller-retour est souvent qualifié de mécanisme « rocking chair ».

2 Les composants d'un accumulateur lithium-ion

Dans cette partie, les différents éléments composant un accumulateur au lithium sont présentés.

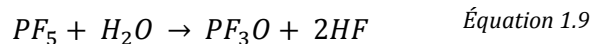
2.1 Les électrolytes

Un bon électrolyte doit rassembler les caractéristiques suivantes [32,5] :

- Stabilité sur une grande fenêtre de potentiel (0-4V) pour pouvoir utiliser des matériaux d'électrode positive de haut potentiel et obtenir de fortes puissances électriques (Équation 1.5).
- Bon conducteur de l'ion Li^+ ($\sigma_{\text{Li}^+} > 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ à température ambiante).
- Mauvais conducteur électronique ($\sigma_e < 10^{-10} \text{ S.cm}^{-1}$) afin de limiter l'autodécharge de l'accumulateur lorsqu'il n'est pas utilisé.
- Stable chimiquement aux températures de fonctionnement (souvent de -20°C à 60°C).
- Compatible avec les différents éléments de la cellule. Il doit notamment être capable de former rapidement une couche de passivation stable sur les électrodes si les potentiels de réduction ou d'oxydation se trouvent en dehors de la fenêtre de potentiel de stabilité de l'électrolyte.
- De préférence non-inflammable et non-explosif.
- Bon marché et non-toxique.

Il existe plusieurs types d'électrolytes: liquides, solides et hybrides.

Les électrolytes liquides : Parmi les plus utilisés, les électrolytes liquides organiques sont composés de sels de lithium dissous dans un mélange de solvants organiques. Grâce à leur faible viscosité, ils sont de bons conducteurs ioniques ($> 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$). Ils sont stables entre 1,3 et 4,7 V. Le sel le plus fréquemment utilisé est l'hexafluorophosphate de lithium (LiPF_6) mais on peut aussi citer le LiBF_4 , le LiAsF_6 ou le LiClO_4 . Les solvants les plus utilisés sont le carbonate de propylène (PC), le carbonate d'éthylène (EC), le diéthyl-carbonate (DEC), le diméthyl-carbonate (DMC) ou le éthylméthyl-carbonate [20,33]. L'avantage principal du carbonate d'éthylène est la formation rapide d'une couche de passivation stable sur le graphite à bas potentiel. Malgré son utilisation courante, ce type d'électrolyte pose des problèmes de sécurité à cause de l'inflammabilité à température ambiante des solvants. En outre, le LiPF_6 peut se décomposer en LiF et PF_5 qui est très réactif avec l'eau selon l'Équation 1.9. L'acide fluorhydrique produit par cette réaction peut endommager la cellule et provoquer des fuites de produits. Il convient donc de travailler en milieu sec et avec des produits anhydres.



Dans la famille des électrolytes liquides, on trouve aussi les liquides ioniques. Ils sont constitués de cations et d'anions liquides à température ambiante. Les borates tels que le bis(oxalato)borate (LiBOB) ou des imidazoliums sont envisagés comme nouveaux électrolytes [32,34]. Les liquides ioniques sont non-inflammables, non-volatiles, stables sur une large gamme de température et non-toxiques pour l'environnement [35]. Ces bonnes caractéristiques rendent les liquides ioniques très attrayants et ils sont de plus en plus étudiés depuis une dizaine d'années. Les principaux verrous des liquides ioniques sont leur faible viscosité, leur faible conductivité ionique à température ambiante, leur instabilité à bas potentiel ainsi que leur prix élevé [36]. Néanmoins ils restent prometteurs et seront probablement développés dans le futur [37].

Les électrolytes solides: En plus des qualités précisées p. 17, les électrolytes solides doivent avoir un nombre de transport de l'ion lithium (perméabilité de l'ion lithium dans la membrane) proche de 1 pour éviter les phénomènes de polarisation de concentration (accumulation des anions et des cations à chaque électrode). Ils doivent aussi être adhérents sur les matériaux d'électrodes et mécaniquement stables.

Les électrolytes solides peuvent être organiques ou inorganiques. Les électrolytes organiques sont formés d'un polymère solide dans lequel est dispersé un sel de lithium. Les premiers électrolytes solides polymères ont été développés dans le but d'améliorer la sécurité dans les accumulateurs à lithium métallique (voir paragraphe 1.4). Ils sont obtenus à partir de sels de lithium comme $LiClO_4$ ou $LiBF_4$ [20] et d'un polymère de masse moléculaire élevée tels que le poly-oxyde d'éthylène (POE) ou le polyacrylonitrile (PAN). Ces électrolytes sont stables (grâce à l'absence de solvants liquides et à leur grande fenêtre de potentiel), flexibles, faciles à mettre en forme, bon marché, non-toxiques et permettent de se dispenser de l'usage d'un séparateur. Ces électrolytes souffrent néanmoins de plusieurs limitations : le POE a une mauvaise conductivité ionique à température ambiante ($\sigma_{Li} \sim 10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$) et doit être utilisé à 80°C ($\sigma_{Li} \sim 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$) et le PAN subit une importante passivation lorsqu'il est mis en contact avec le lithium métallique [38]. Pour accroître la mobilité du lithium dans le POE, des particules d'oxydes comme Al_2O_3 , SiO_2 ou TiO_2 peuvent être introduites pour limiter la cristallinité du polymère et faciliter le transport de l'ion Li^+ [39]. L'accumulateur lithium-polymère peut remplacer les accumulateurs à électrolytes liquides dans les applications électroniques portables ou dans des applications nécessitant des formes originales ou flexibles. Il équipe aussi

certaines modèles de voitures électriques. Celles-ci ont l'avantage de supporter un chauffage de la batterie autour de 80°C en fonctionnement.

Les électrolytes solides inorganiques sont composés de céramiques conductrices ioniques ($\sigma_{Li} > 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$). Ils sont stables sur une large fenêtre de potentiel et de température, non-inflammables, non-toxiques, bon marché, faciles à préparer et ont une faible conductivité électronique. Leur principal défaut est de ne pas s'adapter aux changements volumiques des électrodes. En conséquence, ils ne sont utilisés que dans des micro-accumulateurs contenant des électrodes à couches minces qui subissent peu de déformations lors des réactions électrochimiques. Le LiPON (phospho-oxy-nitride de lithium) est très utilisé dans les micro-batteries car il est stable de 0 à 5,5V et sur une grande gamme de température [40]. Des sulfures tels que $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$, des oxydes comme LLTO (La,LiTiO_3) ou des composés phosphates de type NASICON (par exemple $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$) sont envisagés comme électrolytes céramiques [41,42].

Les électrolytes hybrides: Ce sont des mélanges des électrolytes présentés précédemment. Ces mélanges sont réalisés dans le but de combiner les bonnes propriétés des différents types d'électrolytes. Par exemple, le mélange d'un polymère et d'un liquide organique donne un gel polymère qui a une meilleure conductivité ionique que le polymère seul. Néanmoins cet hybride hérite aussi des inconvénients de chaque technologie : le gel est ainsi inflammable, forme une couche de passivation au contact du lithium et a moins de tenue mécanique qu'un électrolyte solide [32,38]. L'association d'un liquide ionique et d'un polymère est aussi étudiée : elle pourrait permettre de stabiliser la couche de passivation tout en gardant les bonnes propriétés des liquides ioniques [43].

2.2 Propriétés et mécanismes des matériaux d'électrodes

2.2.1 Propriétés des matériaux d'électrodes

Un bon matériau d'électrode se doit d'avoir les propriétés suivantes :

- Une tension face au lithium proche de zéro pour la négative et la plus haute possible pour la positive.
- Une bonne capacité massique et volumique.
- Une bonne stabilité chimique (face à l'électrolyte), mécanique (face aux changements de volume) et en température (stable sur un large domaine de température).
- Une bonne conductivité ionique et électronique.
- Un faible coût et une faible toxicité.

Les matériaux utilisés ou envisageables dans le futur comme matériaux d'électrodes sont donnés dans la Figure 1-4. En considérant la capacité importante du lithium métal, comparée aux autres matériaux d'électrode négative, il est facile de comprendre pourquoi cette technologie représente encore un tel attrait malgré les problèmes de sécurité qu'elle peut poser.

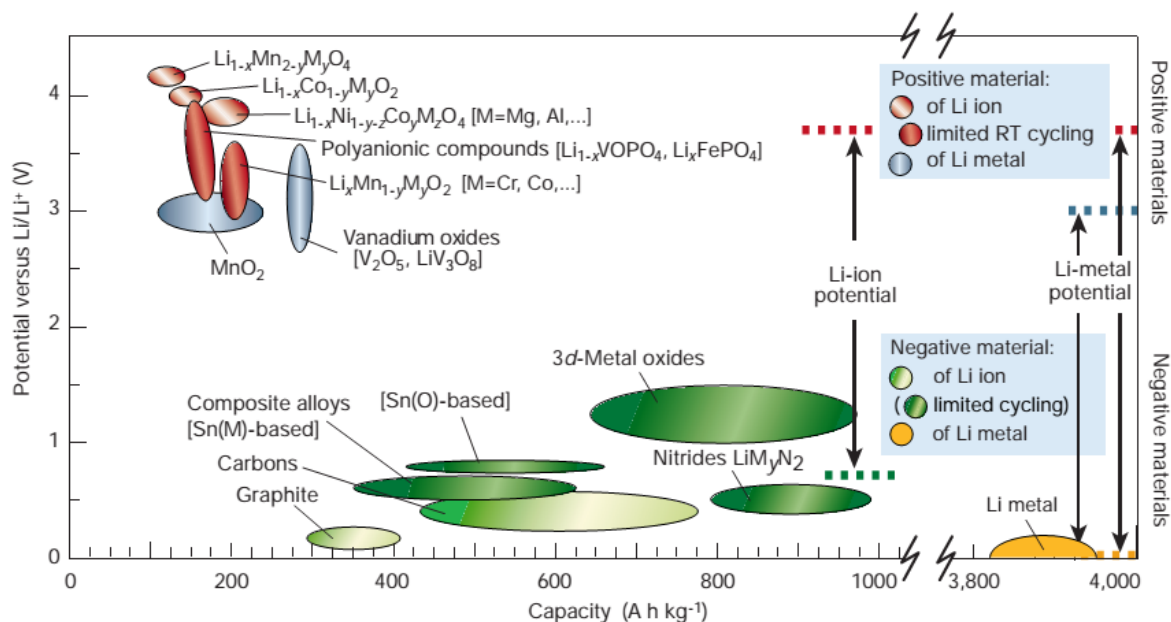
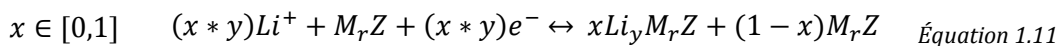
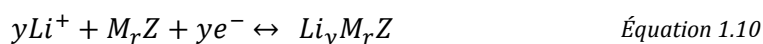


Figure 1-4 : Tension en fonction de la capacité de différents matériaux d'électrodes envisagés pour les prochaines générations d'accumulateurs lithium-ion [44].

2.2.2 Les différents types de réaction dans les matériaux d'électrodes[45]

Les matériaux d'électrodes sont classés en fonction du type de mécanisme mis en jeu lors de la réaction électrochimique ; mécanisme d'insertion, formation d'un alliage ou mécanisme de conversion (Figure 1-5). Le mécanisme d'insertion est celui le plus couramment rencontré dans les accumulateurs lithium-ion actuels. Il consiste en l'insertion du lithium dans des sites interstitiels vacants de la structure cristalline hôte. Dans le cas où l'ion est inséré dans un composé lamellaire, la réaction est dite d'intercalation. La réaction d'insertion peut être homogène et topotactique, les ions s'insèrent de manière aléatoire dans le composé hôte sans modification de sa structure cristalline (Équation 1.10). Elle est sinon hétérogène, deux phases sont alors présentes simultanément pendant la lithiation (Équation 1.11). Ces matériaux ont une capacité limitée par le nombre de sites interstitiels disponibles (en général inférieur à 1 lithium par atome hôte).



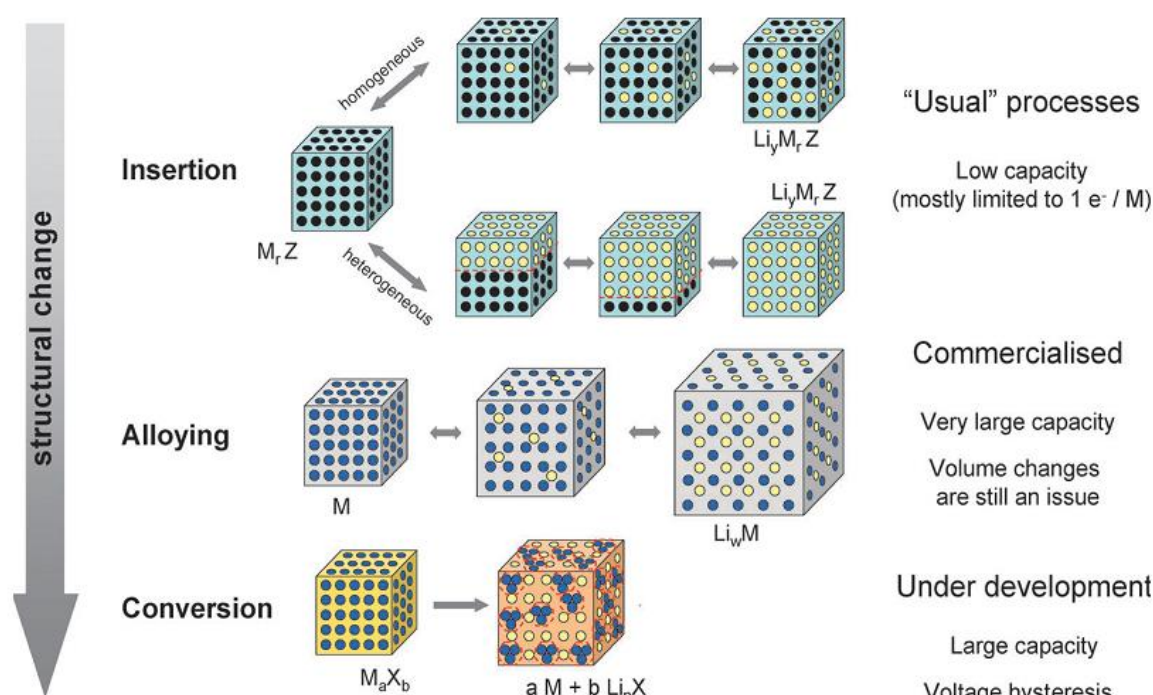
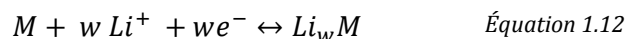
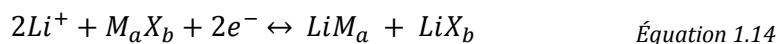


Figure 1-5 : Représentation schématique des différents types de mécanismes mis en jeu dans les matériaux d'électrodes, les cercles noirs représentent les lacunes dans la structure cristallographique, les cercles bleus les atomes de métal et les jaunes le lithium [46].

Le lithium peut aussi réagir avec l'électrode pour former un alliage de lithium, une nouvelle phase est alors formée. Ces réactions modifient la microstructure du matériau avec un déplacement d'atomes provoqué par l'insertion du lithium [47]. Des capacités importantes peuvent être obtenues avec ce type d'électrode car la valeur maximale de w dans l'Équation 1.12 est fréquemment supérieure à 1 (en fonction de la phase la plus riche en lithium). Les changements de volume durant la lithiation peuvent poser des problèmes de tenue mécanique de l'électrode (paragraphe 2.4.2 dans ce chapitre).



Les derniers mécanismes existant dans les matériaux d'électrode sont les réactions de conversion et de déplacement. Dans ce cas, le matériau est généralement un intermétallique ou un oxyde de métal formé de deux éléments M et X . Le lithium réagit avec l'élément X alors que l'élément M est déplacé de la structure de la phase initiale (Figure 1-5). L'élément M peut être inactif vis-à-vis du lithium (Équation 1.13) ou actif (Équation 1.14).



Quand l'un des éléments est inactif face au lithium, l'extrusion peut se faire de manière réversible ou irréversible. Dans le premier cas, le composé de départ se reformera après délithiation alors que dans le deuxième cas, l'élément M, inactif, formera une sorte de matrice qui pourra absorber les changements de volume lors des réactions électrochimiques. Dans le cas où les deux éléments sont actifs, ils peuvent réagir avec le lithium à des potentiels différents [48].

La loi de Gibbs, qui permet de calculer le nombre de degrés de liberté dans un système fermé à l'équilibre, est donnée dans l'Équation 1.15.

$$f = c - \Phi \quad \text{Équation 1.15 [48]}$$

avec f le nombre de degrés de liberté

c le nombre d'éléments

Φ le nombre de phases

Dans le cas d'une réaction biphasée $\Phi = 2$, $c = 2$ (M et Li), donc $f = 0$. Ce qui signifie qu'il n'y a aucun degré de liberté et que le potentiel est invariant. En résumé, les réactions biphasées (insertion hétérogène par exemple) sont traduites sur le profil électrochimique potentiel vs. état de charge par des plateaux de potentiel.

Par contre, lors d'une réaction monophasée (variation de la composition progressive comme dans le cas de la formation d'une solution solide), $\Phi = 1$, $c = 2$ (M et Li) donc $f = 1$. Il y a un degré de liberté. Les réactions monophasées sont traduites sur le profil électrochimique par une variation continue de potentiel.

2.3 Les électrodes positives

Comme déjà exposé dans le paragraphe 1.4, les chalcogénures furent les premiers matériaux d'électrodes utilisés dans les accumulateurs lithium-ion. Le dichalcogénure TiS_2 est très étudié depuis 40 ans [49,50] et continue toujours d'intéresser la communauté des accumulateurs tout solide pour son faible coût, sa légèreté et sa stabilité [51]. D'autres chalcogénures tels que NbS_3 ou VSe_2 ont été étudiés mais l'utilisation de cette famille de composé est limitée par son faible potentiel d'utilisation (entre 2 et 3V) [52].

Actuellement les recherches se concentrent sur les oxydes de métaux de transition qui présentent un potentiel d'utilisation plus élevé que les chalcogénures. Le matériau d'électrode positive le plus utilisé dans les accumulateurs lithium-ion courants est le LiCoO_2 de structure type αNaFeO_2 . Ce composé d'insertion à structure lamellaire fournit une capacité réversible de 180 mAh.g^{-1} à un potentiel de 4.2V avec une bonne stabilité [53]. Ce composé répond donc à la

majorité des qualités énumérées dans le paragraphe 2.2.1. Malheureusement son coût est élevé ce qui peut être acceptable pour de petites applications mais devient ingérable pour des applications à forte densité d'énergie comme les véhicules électriques. Le composé lamellaire LiNiO_2 de même structure que le LiCoO_2 a été un temps envisagé comme matériau d'électrode positive avec ses 150 mAh.g^{-1} et son faible coût mais il fonctionne à plus basse tension et est difficile à synthétiser [54,55]. Ainsi, les recherches se sont orientées vers la diminution du taux de cobalt à travers des solutions solides du type $\text{LiCo}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ où le cobalt est substitué partiellement par un ou plusieurs métaux (tel que l'aluminium [56]) ou métaux de transition tels que le nickel [55], le manganèse [57]. L'utilisation d'additifs comme le magnésium à faibles doses peut aussi améliorer les performances de l'électrode [58].

Le composé de structure spinelle LiMn_2O_4 est très attractif grâce à son potentiel élevé (autour de 4V), à l'abondance du manganèse et à sa faible toxicité. La capacité de ce composé est néanmoins relativement basse ($\sim 110 \text{ mAh.g}^{-1}$) et il subit une perte de capacité assez rapide à cause de son instabilité chimique vis-à-vis de l'électrolyte (dissolution du manganèse dans l'acide fluorhydrique) et des transformations cristallographiques ayant lieu lors de l'insertion du lithium (passage d'une structure cubique à hexagonale). Plusieurs stratégies sont examinées pour essayer de surmonter ces problèmes : diminution de la taille des particules [59], modifications de surface [60] ou substitution du manganèse par d'autres éléments (Zn, Co, Ni, In...)[61].

Les composés de type olivine LiMPO_4 (M= Fe, Mn, Co et Ni) sont actuellement considérés comme les matériaux d'électrode positive les plus prometteurs. En effet, ces composés, et particulièrement LiFePO_4 (LFP), combinent une bonne capacité théorique ($\sim 170 \text{ mAh.g}^{-1}$), une tension intéressante (autour de 3,4V) mais aussi une excellente stabilité thermique, une bonne durée de vie, une faible toxicité et ses éléments sont abondants [62]. Ses principales restrictions sont ses faibles conductivités ionique et électronique. Néanmoins, la diminution de la taille des particules [63], le dopage avec des ions (Na^+ , Mg^{2+} , Mn^{4+} ...) pour augmenter la conductivité électronique et l'ajout ou l'enrobage avec des matériaux conducteurs comme le carbone [64] permettent l'obtention de capacités proches de la capacité théorique. Des batteries à base de LFP sont d'ores et déjà commercialisées.

En 2010, sur les 45000 tonnes de matériaux de positives, environ 50% étaient composés de LiCoO_2 , 30% de $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ et le reste du marché se partageait entre le LiMn_2O_4 , le $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ et le LFP [65].

Le dioxygène de l'air est envisagé comme électrode positive du futur sur le modèle des piles à combustible. Dans la théorie, ces batteries « lithium/air » pourraient atteindre des densités d'énergie équivalentes à celles obtenues par les moteurs thermiques. En pratique, de

nombreux verrous restent à lever comme le développement d'un électrolyte plus stable ou la protection du lithium métal face à l'air et l'eau présents dans ce type de système [31,66].

2.4 Les électrodes négatives

Actuellement, le carbone est l'élément principalement utilisé comme électrode négative dans les accumulateurs lithium-ion. De nombreuses recherches sont en cours pour augmenter la capacité du système avec l'utilisation d'autres composés comme les éléments chimiques (Si, Sn, Al...) formant des alliages avec le lithium, les oxydes (TiO_2 [67], SnO [68], CoO [69], Co_3O_4 [70], Fe_2O_3 [71]...), les composés à base de phosphore (NiP [72], Cu_3P [73]...), les nitrures ($\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ avec $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) les fluorures NiF_2 [74], les sulfures FeS [75], les hydrures (MgH_2 et ses dérivés [76]) et les matériaux composites. Après avoir brièvement présenté le carbone, nous nous focaliserons dans ce chapitre sur les matériaux métalliques et composites pouvant être utilisés comme électrode négative. Enfin nous présenterons les voies d'améliorations envisagées pour faire progresser les performances de ces matériaux.

2.4.1 Le carbone

Relativement abondant (14^e élément le plus abondant dans la croûte terrestre), le carbone existe sous plusieurs formes allotropiques (Figure 1-6) : diamant, graphite, fullerène et carbyne. Ce sont les carbones de configuration sp^2 qui sont les plus utilisés comme matériaux d'électrodes. Ceux-ci se présentent sous la forme de feuillets de carbones arrangés en hexagones (graphène) plus ou moins organisés. Le plus courant dans le domaine des électrodes est le carbone graphite [65]. Le graphite est bon conducteur électrique, peu dense, stable chimiquement, peu coûteux à produire et peu toxique. La tension de ce matériau face au lithium est faible et il fournit une bonne durée de vie en cyclage pour une capacité de 372 mAh.g^{-1} (insertion d'un lithium pour 6 atomes de carbone). Cette capacité est admissible pour les applications de petite densité d'énergie mais insuffisante pour les autres applications (véhicules électriques notamment). De nombreuses recherches sont donc en cours pour développer et améliorer les performances des carbones: poreux [77], nanotubes [78], nano-fibres [79] ou graphène [80]. Une très bonne capacité de 1200 mAh.g^{-1} pendant une centaine de cycles a, par exemple, été obtenue avec des nano-anneaux [81]. Mais la production de ce type de matériaux reste coûteuse et limite leur utilisation à grande échelle.

Les carbones désordonnés se présentent sous deux formes ; les carbones tendres et les carbones durs. Les carbones durs contrairement aux carbones tendres ne sont pas graphitisables. Ils sont formés d'un arrangement aléatoire de feuillets de graphène. Ils peuvent fournir des capacités allant jusqu'à 700 mAh.g^{-1} grâce à leurs nombreux pores et lacunes [82]. Dans la pratique, des capacités autour de 500 mAh.g^{-1} ont été obtenues [83]. La diffusion du

lithium à l'intérieur de ces matériaux est difficile et implique une mauvaise cinétique (forte hystérésis de potentiel entre la charge et la décharge). Enfin la perte de capacité lors du premier cycle est importante.

Pour limiter la capacité irréversible du premier cycle et améliorer les performances des carbones durs, plusieurs voies ont été explorées; pré-charge en lithium du carbone [84], dépôt d'une couche de carbone tendre [85], ou oxydation du carbone [86].


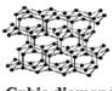


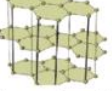





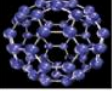




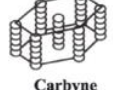

Bonding Hybridization	Allotropes	Derived and Defective Forms
 sp^3	 Cubic diamond	 Diamond-like Carbon
 sp^2	 Hexagonal graphite	    Poly-crystalline Graphite Carbon Black Cokes and Activated Carbons Pyrocarbons
 sp^{2+e} rehybridization	 Fullerene	   Bucky Onions Toroidal Structures Acetylene Blacks
 sp^1	 Carbyne	 Nanotubes

Figure 1-6 : Formes allotropiques du carbone [87].

2.4.2 Les alliages à base de lithium

Les électrodes à base d'alliages binaires de lithium représentent une alternative très prometteuse face aux électrodes de carbone car la formation d'alliage permet de faire réagir beaucoup plus d'ions lithium par atome de composés que le graphite. Ainsi les capacités obtenues par cette famille de matériaux sont en général beaucoup plus importantes (Figure 1-7). C'est en 1971 que l'équipe de Rao a démontré que les alliages de lithium pouvaient être formés électrochimiquement [47]. Parmi tous ces éléments, certains ont plus attiré l'attention des chercheurs grâce à leur abondance, leur faible toxicité et leur prix : le silicium, l'étain et l'aluminium. Dès les années 70, l'alliage LiAl a été envisagé pour remplacer le lithium métallique [24] mais il a été rapidement abandonné à cause d'une faible durée de vie au profit des matériaux d'insertion. Depuis les années 90, les recherches se concentrent sur le silicium et l'étain.

Le silicium est le deuxième élément le plus abondant sur Terre après l'oxygène. Il se présente dans la nature essentiellement sous forme d'oxyde. Le silicium forme plusieurs alliages avec le lithium : $LiSi$, $Li_{12}Si_7$, Li_7Si_3 , $Li_{13}Si_4$ et $Li_{22}Si_5$ [88]. Plusieurs de ces alliages ont été détectés, lors d'analyses électrochimiques à 450°C, par des plateaux de potentiel sur les profils électrochimiques [7]. A température ambiante, un seul plateau de potentiel est observé vers

0,1 V. Lors de la lithiation, le silicium s'amorphise de manière irréversible. Quelques groupes ont observé la formation d'un alliage $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ cristallin à environ 0.05 V [89]. Il s'agit de l'alliage de silicium formé par réaction électrochimique le plus riche en lithium à température ambiante. La capacité de cet alliage est de 3600 mA.g^{-1} .

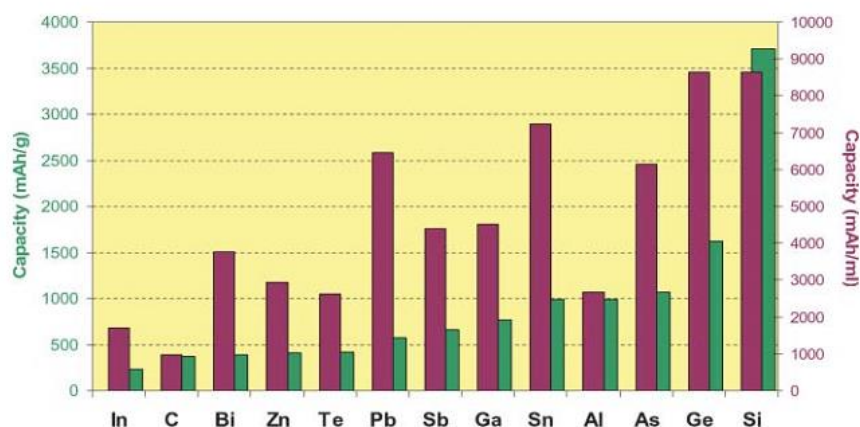


Figure 1-7 : Capacités massiques et volumiques pour les principaux alliages de lithium (le carbone est donné pour comparaison)[90].

L'étain se trouve dans la nature essentiellement sous forme de cassérite (SnO_2). Il n'est pas très abondant (49^e élément le plus abondant dans la croûte terrestre) mais peu toxique. Il peut former plusieurs alliages avec le lithium (cf. Tableau 1-2). Lors de la réaction électrochimique à température ambiante, la formation de ces alliages se manifeste par des plateaux de potentiels donnés dans le Tableau 1-2 [7]. La capacité maximale théoriquement obtenue par ces alliages est 993 mAh.g^{-1} lors de la formation de $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$. Cette composition est difficile à atteindre et c'est la phase Li_7Sn_2 qui est la plus souvent observée en fin de lithiation[91].

Tableau 1-2 : Les alliages Li_xSn : Potentiel de formation à température ambiante, expansion volumique et capacité théorique de ces alliages.

Phase lithiée Li_xSn	Potentiel théoriques vs Li^+/Li (V) [92]	Expansion volumique par atome hôte (%) [93]	Capacité théorique (mAh.g^{-1})
Li_2Sn_5	0.777		90
LiSn	0.690	58.7	226
Li_7Sn_3	0.448	136.3	527
Li_5Sn_2	0.446	148.3	564
$\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$	0.439	152.9	587
Li_7Sn_2	0.437	210	790
$\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$	0.426	273.4	993

De nombreuses études ont montré une chute rapide de capacité après quelques cycles de charge/décharge pour les alliages à base de lithium. Cette faible durée de vie a été attribuée à de très forts changements volumiques lors de la lithiation entraînant une pulvérisation de la matière active. Lors de la formation de l'alliage, les atomes de lithium pénètrent dans le réseau cristallin pour venir s'allier aux atomes du matériau actif. L'occupation de cet espace entraîne une augmentation du paramètre de maille et donc du volume du matériau [93]. Par exemple, le volume d'une mole de silicium augmente de 12 à 45 ml (lors de la formation de $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$) soit une augmentation de 325% (Figure 1-8). Les particules d'étain peuvent quant à elles, subir une augmentation allant jusqu'à 274% (Tableau 1-2 et Figure 1-8).

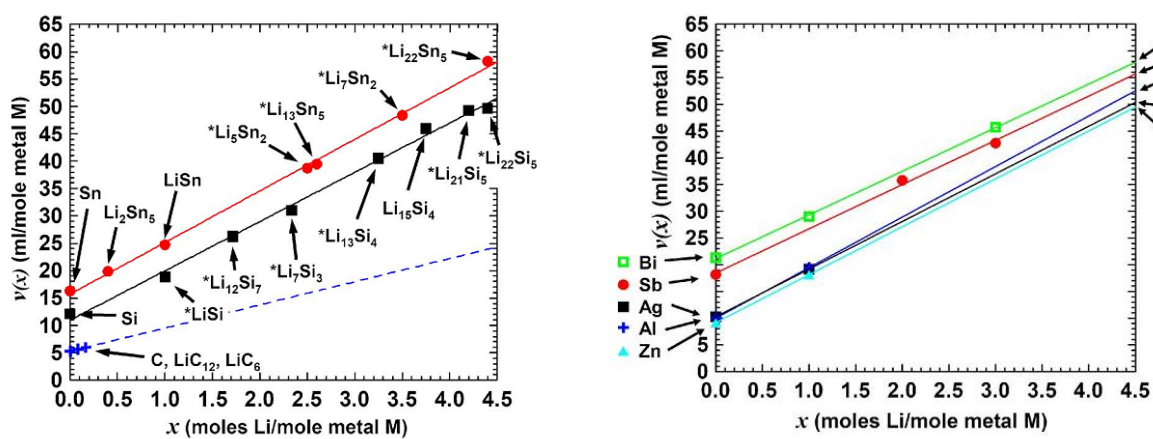


Figure 1-8 : Volume occupé par mole de métal en fonction du taux de lithium pour plusieurs éléments métalliques pouvant former les alliages avec le lithium [94].

Cette expansion volumique entraîne d'importantes contraintes mécaniques entre les différentes régions de l'électrode : interface collecteur de courant/matériau d'électrode, interface matériau d'électrode/SEI et entre les particules ayant des taux de lithiation différents. Les équipes de Beaulieu [95] et de Brousse [96] ont observé la formation de fissures à la surface de l'électrode par AFM et MEB. Lors de cette « respiration » (gonflement, dégonflement), des zones peuvent se déconnecter du réseau conducteur : la capacité de l'électrode va ainsi diminuer puisqu'il y a une baisse de la quantité de matière active disponible. La deuxième raison causant la perte de capacité est la formation continue de la couche passivante. En effet, l'expansion volumique lors de la lithiation crée des fissures dans la SEI mettant à jour des surfaces d'électrodes qui vont se passiver à leur tour au contact de l'électrolyte. Ce phénomène entraîne à la fois une perte de matière active (qui sert à former la nouvelle SEI) et une perte irréversible de lithium. Ce n'est pas un problème dans le cas de l'utilisation de lithium métal comme contre-électrode (réserve très importante de lithium), mais cela limite la durée de vie en cyclage dans le cas de l'utilisation d'une contre-électrode d'insertion avec une quantité de lithium limitée et dimensionnée en fonction de la capacité de l'électrode négative.

D'autres facteurs comme la réduction de l'oxyde à la surface du matériau au premier cycle[97], l'agglomération de la matière active pendant le cyclage - qui a notamment été observée dans le cas de l'étain et du silicium [98] - diminuent encore la capacité de la batterie.

Plusieurs solutions ont donc été proposées pour améliorer les performances des éléments qui subissent des réactions d'alliage :

- Utilisation de composés intermétalliques ou de matériaux composites.
- Ajout de carbone pour améliorer la conductivité électrique.
- Nanostructuration des matériaux.

2.4.3 Les composés intermétalliques

Pour améliorer les performances électrochimiques des alliages de lithium, beaucoup de recherches se sont orientées vers l'utilisation de composés intermétalliques. Dans ces composés un ou plusieurs de leurs éléments constitutifs jouent le rôle de tampon accommodant le changement de volume lors de la lithiation de l'élément actif. Dans ce but, des composés binaires formés par des éléments métalliques ou semi-conducteurs ont été testés. L'équipe de Thackeray a été la première à étudier des composés intermétalliques tels que Cu_6Sn_5 , InSb , Cu_2Sb ou Mn_2Sb [97]. Pour ces alliages binaires, où un élément est actif et l'autre inactif face au lithium, l'élément actif subit une lithiation dont l'expansion volumique est accommodée par le réseau du métal inactif extrudé autour des particules de matière active. Ce mécanisme est un exemple de mécanisme de conversion présenté dans le chapitre 2.2.2. Les deux éléments du composé intermétallique peuvent aussi être actifs face au lithium mais à des potentiels différents. Dans ce cas, ils joueront successivement le rôle de matériau actif et de tampon.

Plusieurs éléments peuvent être utilisés comme élément inactif comme par exemple Fe, Ni, Cu ou Co. Dans le domaine des phases à base d'étain, des intermétalliques comme Cu_3Sn et Cu_6Sn_5 [99], Sn-Fe [100] Co_3Sn_2 , CoSn et CoSn_2 [101] ont été étudiés. Ces intermétalliques ont démontré une bonne stabilité en cyclage mais de faibles capacités spécifiques ou au contraire de bonnes capacités spécifiques mais une piètre stabilité. De bonnes performances ont été obtenues avec l'utilisation de composés du système binaire Ni-Sn. Ni_3Sn_4 apparaît comme le plus performant avec des capacités pouvant atteindre les 650 mAh.g^{-1} [102,103]. Dans le système Co-Sn, les alliages CoSn_2 et CoSn permettent aussi l'obtention de capacité autour de 600 mAh.g^{-1} pendant une vingtaine de cycles [104].

Concernant les intermétalliques de silicium, la phase NiSi_2 a été testée. Elle est peu active face au lithium avec un fort irréversible au premier cycle (200 mAh.g^{-1} en fin de deuxième cycle) [105]. Le NiSi est quant à lui beaucoup plus performant avec une capacité de 1000 mAh.g^{-1} pendant 5 cycles et maintenue au dessus de 800 mAh.g^{-1} pendant 25 cycles [106]. Dans ce dernier travail, un mélange FeSi/Si a aussi été étudié. La capacité de ce matériau (1100 mAh.g^{-1}

au maximum) chute assez rapidement en moins de 10 cycles. Enfin, citons les films minces de CoSi_2 qui ont démontré une grande stabilité électrochimique de plus de 200 cycles [107].

Plusieurs systèmes binaires à deux éléments actifs ont été étudiés : Sn-Si [108], Sn-Sb [109], Al-Sn [110]. Ces systèmes présentent en général une durée de vie courte qui est due à la forte expansion volumique. La limitation du potentiel de lithiation peut alors être envisagée pour limiter l'expansion volumique mais cela se fait au détriment de la capacité (formation de phases moins riches en lithium).

2.4.4 Matériaux composites et nanostructurés

2.4.4.1 Les matériaux composites

L'utilisation des matériaux composites se base sur l'idée de disperser finement un matériau actif dans une matrice tampon dont le rôle est d'accommoder les variations volumiques lors de la lithiation. La matrice doit être bonne conductrice ionique et électronique pour permettre la circulation des ions lithium et des électrons vers le matériau actif. Elle doit aussi limiter l'agglomération des particules actives lors du cyclage. Comme dans le cas des composés intermétalliques, la matrice peut être inactive ou active face au lithium. Le carbone est fréquemment utilisé dans ces composites car son utilisation permet de diminuer l'agglomération des particules lors de la lithiation et d'améliorer la conductivité électronique de l'électrode. Ainsi, plusieurs systèmes carbone/matière active ont vu le jour tels que l'enrobage du matériau actif dans des mésopores de carbones durs, et l'accrochage du matériau actif à des microbilles de carbone [111], à des feuillets de graphène ou encore à des nano-fils de carbone [112].

Plusieurs systèmes composites à base étain ou silicium ont été étudiés. Parmi ceux à base d'étain, on peut citer Sn-Ni-Fe-C préparé par mécanosynthèse [113] ou Sn-M-C-Fe-O (avec $M = \text{Ti, Mg ou Al}$). Le composite à base de titane est caractérisé par une capacité autour de 550 mAh.g^{-1} pendant 200 cycles [114]. Les systèmes Sn-Co-C présentent aussi des résultats intéressants (500 mAh.g^{-1} sur 50 cycles) et ont d'ailleurs été utilisés dans des batteries commercialisées par Sony à partir de 2005 [115,116].

Parmi les composites à base silicium, le système Si-Ti-Ni donne des résultats très intéressants grâce à sa matrice TiNi (800 mAh.g^{-1} sur 40 cycles) [117]. Le système Si-Co-Cu-Cr-Al-C préparé par mécanosynthèse fournit quant à lui une capacité autour de 700 mAh.g^{-1} pendant une quarantaine de cycles [118].

2.4.4.2 Matériaux nanostructurés

La nanostructuration des matériaux d'anodes présente plusieurs avantages [119] :

- Amélioration de la conductivité ionique apparente car le chemin parcouru par le lithium à l'intérieur des particules est plus courte.

- Amélioration de la conductivité électrique pour les mêmes raisons.
- Modification du potentiel chimique dans certains cas, ce qui peut changer le potentiel de l'électrode et augmenter la capacité.
- Amélioration des propriétés mécaniques car la fissuration de la matière active est moins importante à l'échelle nanométrique.
- Limitation de l'aggrégation des particules.

Cette nanostructuration peut être en 3 dimensions (particules nanométriques [120] ou matériaux poreux [121]), en 2 dimensions (couches minces [122,123]) ou en 1 dimension (nano-fils [124,125]). Parmi les travaux les plus marquants, on peut citer les travaux de Takamura *et coll.* qui ont obtenus d'excellentes capacité et stabilité grâce à l'utilisation d'un film mince de silicium (2000 mAh.g⁻¹ pendant plus de 1000 cycles) [126]. Dans le domaine des nano-fils de silicium l'équipe de Chan a réussi à conserver une capacité de 3000 mAh.g⁻¹ pendant une dizaine de cycles. Plus récemment une capacité équivalente a été maintenue par l'équipe de Pereira-Ramos pendant 50 cycles grâce à l'utilisation de nano-fils de très faibles diamètres (diamètre inférieur à 65 nm) [127]

La combinaison composite/nanostructuration permet l'amélioration notable des performances électrochimiques. On peut notamment citer l'utilisation de nano-billes de silicium à l'intérieur de feuillets de graphène qui permet de stabiliser le cyclage du silicium sur 50 cycles [128]. Récemment, l'utilisation d'un film mince de Ni-Sn-C a permis l'obtention d'une capacité de 700 mAh.g⁻¹ sur 80 cycles[129].

3 Le composite $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4/\text{Si}/\text{Al}/\text{C}$ [130-133]

Dans cette partie, les travaux antérieurs effectués en collaboration entre l'ICMPE et la SAFT, et qui ont porté sur le matériau composite à la base de cette étude, vont être brièvement présentés.

3.1 Historique et principe de ces matériaux

Le composite $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4/\text{Si}/\text{Al}/\text{C}$ avec la composition nominale $\text{Ni}_{0,15}\text{Sn}_{0,18}\text{Si}_{0,30}\text{Al}_{0,04}\text{C}_{0,33}$ a été étudié lors de la thèse de doctorat réalisée par Z. Edfouf [130]. Ces travaux se sont inscrits dans le thème de l'amélioration des performances des alliages de lithium à base de silicium et d'étain. L'idée développée dans cette thèse était la synthèse d'un matériau composite multi-élémentaire et nanostructuré pour combiner les améliorations amenées par l'utilisation d'un composite et la nanostructuration. Des nanoparticules de silicium sont enrobées dans une matrice formée par l'intermétallique $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$, Al et C. Cette matrice doit accommoder les variations de volume des particules de silicium (Figure 1-9).

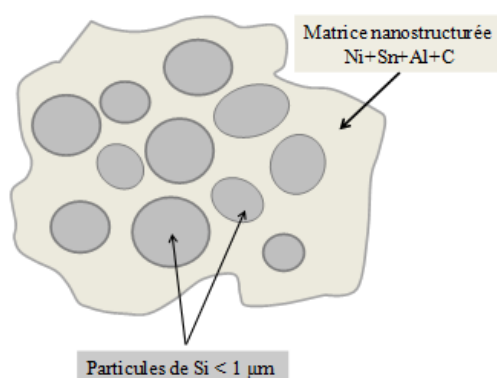


Figure 1-9 : Schéma du type de morphologie souhaité dans les matériaux composites.

Du point de vue des éléments constitutifs du matériau, le silicium et l'étain servent d'éléments électrochimiquement actifs alors que le nickel et le carbone permettent d'améliorer la conductivité électrique et d'amortir les variations de volume des éléments capacitifs. Enfin, il a été montré dans ces travaux que l'aluminium a un rôle d'homogénéisation de la matrice.

La synthèse de ce matériau a été réalisée par broyage mécanique. De par sa forte ductilité, il est difficile de broyer l'étain à l'état élémentaire. Il a donc été décidé d'utiliser un composé intermétallique à base d'étain comme précurseur du broyage : Ni_3Sn_4 . Ce composé a été choisi non seulement par sa fragilité mais aussi pour ses bonnes propriétés électrochimiques (voir paragraphe 2.4.3). Après synthèse du composé intermétallique par métallurgie des poudres, le composite est élaboré par broyage mécanique de Ni_3Sn_4 et des poudres élémentaires (Si, Al et C).

3.2 Quelques résultats issus des travaux précédents

3.2.1 Composé intermétallique

3.2.1.1 Caractérisations structurales

Contrairement au composé intermétallique Ni_3Sn_4 souvent synthétisé par d'autres groupes, le précurseur intermétallique $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ est légèrement plus riche en Ni. En effet, dans le diagramme de phase binaire Sn-Ni établi par Schmetterer en 2007 (Figure 1-10), il existe un domaine d'homogénéité et la phase Ni-Sn la plus riche en Sn se trouve dans la région 53 à 57 at% Sn à température ambiante, soit une valeur de x dans $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$ comprise entre 0,02 et 0,55.

Dans ce qui suit, nous montrons les résultats des caractérisations structurales du précurseur intermétallique après sa synthèse par métallurgie des poudres (voir chapitre 2 pour le protocole de synthèse).

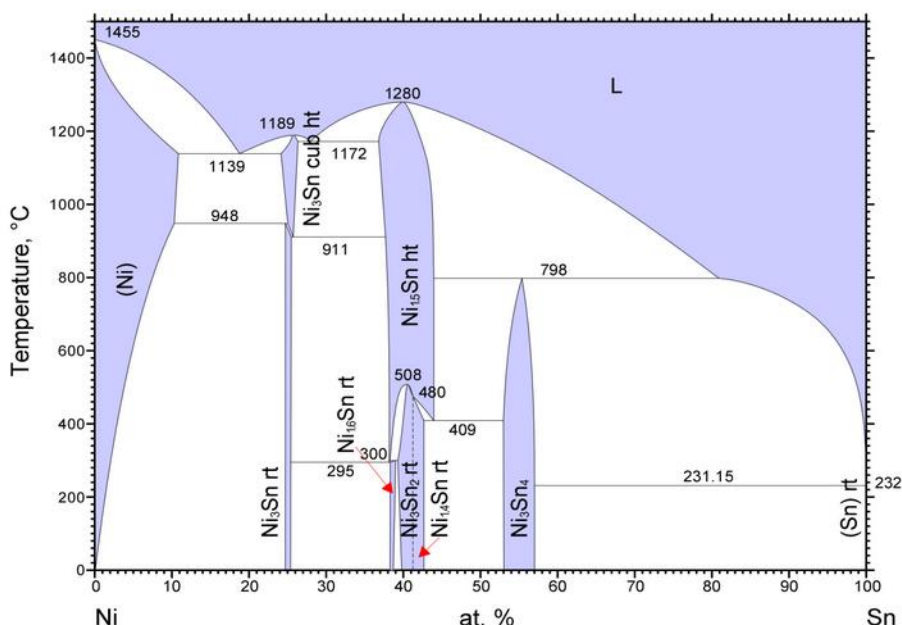


Figure 1-10 : Diagramme de phase du système binaire Ni-Sn publié par Schmetterer [134].

Les analyses DRX ont été réalisées sur le précurseur intermétallique. Le diffractogramme obtenu a été ajusté avec la méthode Rietveld. La Figure 1-11 montre le diffractogramme analysé par la méthode Rietveld et les résultats de l'affinement sont listés dans le Tableau 1-3. A l'époque de ces travaux, ce sont les données de S.Furusetth *et coll.* qui ont été utilisées pour l'analyse de ces résultats [135].

L'intermétallique obtenu est monophasé et bien cristallisé. Aucune impureté de nature cristalline n'a été détectée. L'analyse par la méthode Rietveld (Figure 1-11) montre la présence d'une phase $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$ pure dont la structure est en accord avec celle publiée par S. Furusetth *et*

coll. [135]. Toutefois, les paramètres de maille obtenus sont légèrement différents de ceux publiés pour le composé $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ dans cette référence. En effet, le volume de la maille est plus élevé. Ceci pourrait indiquer une surstœchiométrie x plus élevée dans ce cas. La détermination de la valeur de x dans $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$ a été réalisée par plusieurs méthodes : par affinement de la structure cristallographique (Tableau 1-3), à partir des paramètres de maille établis par Furuseth *et coll.* pour la phase $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$ et par analyse chimique quantitative par microsonde de Castaing.

L'affinement structural permet d'établir le taux d'occupation de Ni dans les sites $2c$ qui est égal à $x = 0,43(6)$ (voir Tableau 1-3).

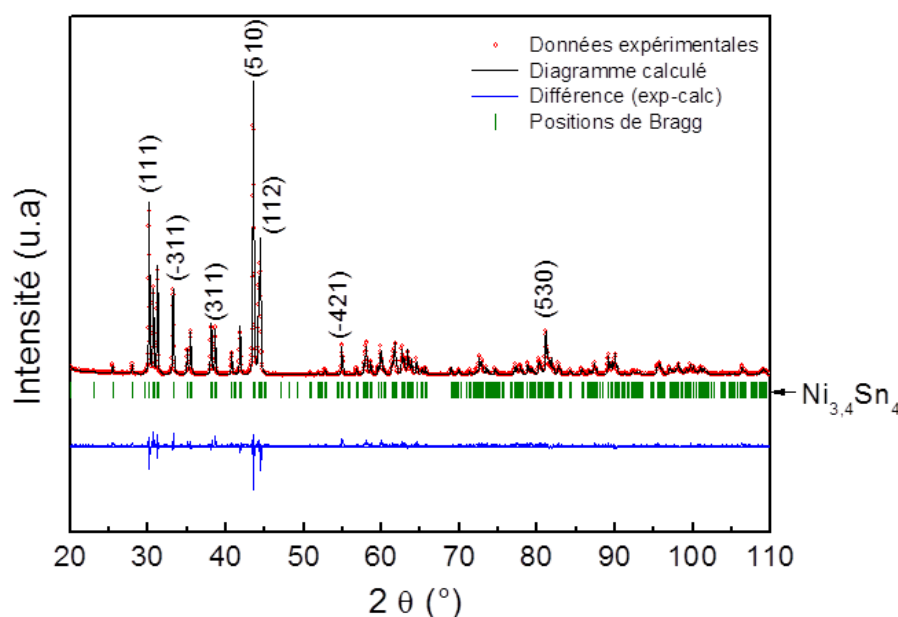


Figure 1-11 : Diffractogramme analysé par la méthode Rietveld du précurseur intermétallique $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$.

Tableau 1-3 : Résultats de l'analyse Rietveld sur le diffractogramme du précurseur $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$ après synthèse par métallurgie des poudres. Paramètres de maille, volume de la maille, positions atomiques de Sn et Ni (groupe d'espace $C2/m$) et leurs occupations. Entre parenthèses sont donnés les écarts type pour les derniers chiffres significatifs.

Paramètres de maille				V (Å³)	Positions atomiques			Positions	Occu. Ni	
<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>β</i> (°)			<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>		
12,434 (3)	4,078 (1)	5,209 (2)	103,66 8 (9)	256,6 (9)	Sn 1	0,426 (7)	0	0,696 (9)	4 <i>i</i>	2
					Sn 2	0,176 (1)	0	0,820 (8)	4 <i>i</i>	2
					Ni 1	0	0	0	2 <i>a</i>	1
					Ni 2	0	0	0,5	2 <i>c</i>	0,43 (6)
					Ni 3	0,212 (2)	0	0,340 (2)	4 <i>i</i>	2

D'autre part, les paramètres de maille de ce composé peuvent être transposés sur les courbes établies par Furuseth *et coll.* [9] reliant ces paramètres à la valeur de x dans $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$. Ainsi, comme il est montré sur la Figure 1-12, la valeur de x qui correspond à ces résultats expérimentaux est de 0,52.

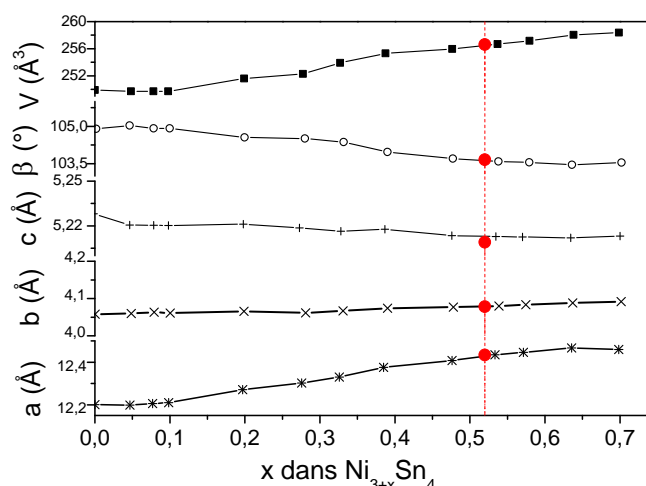
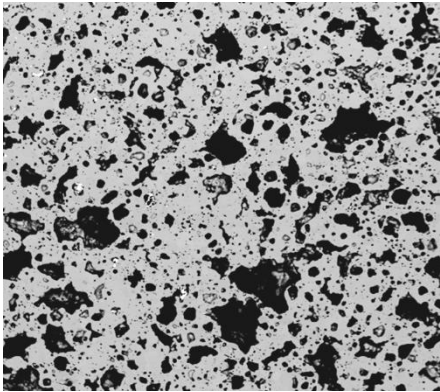


Figure 1-12 : Paramètres de maille de la phase $Ni_{3+x}Sn_4$ étudiée par S. Furuseth et coll. [135] pour différentes valeurs de x . En rouges sont transposés les paramètres expérimentaux obtenus pour l'échantillon présenté ici, la valeur de x correspond à 0,52.

Une analyse chimique quantitative par microsonde de Castaing (EPMA) a été réalisée sur l'intermétallique $Ni_{3+x}Sn_4$ dans le but d'établir la composition et la distribution des phases. Le Tableau 1-4 montre une image BSE (électrons rétrodiffusés) de la microstructure de l'intermétallique observé par microsonde ainsi que les résultats obtenus en pourcentages atomiques. Sur l'image, deux différentes régions apparaissent. La région grise représente l'intermétallique $Ni_{3+x}Sn_4$ et est homogène (contraste uniforme sur toute la zone grise) ce qui prouve que l'échantillon est monophasé. Les régions noires sont des porosités. Les rares points blancs sont attribués à l'oxyde d'étain.

Tableau 1-4 : Image BSE de l'intermétallique $Ni_{3+x}Sn_4$ par microsonde de Castaing (EPMA) et les résultats des analyses correspondants en pourcentages atomiques. Entre parenthèses sont donnés les écarts type pour les derniers chiffres significatifs.

	Pourcentage atomique moyen (at. %)		Rapport de Sn/Ni	x dans $Ni_{3+x}Sn_4$
	Sn	Ni		
	53,088 (5)	46,911 (5)	1,13 (3)	0,54 (10)

500 μm

Le Tableau 1-5 donne les différentes valeurs de x dans la phase intermétallique $Ni_{3+x}Sn_4$ obtenues lors de ces travaux par les différentes méthodes. La valeur de x résultante de la transposition aux résultats de Furuseth est en très bon accord avec celle obtenue par

microsonde de Castaing (EPMA). Un composé intermétallique de composition $\text{Ni}_{3,5(1)}\text{Sn}_4$ a donc été obtenu. Dans les travaux du présent manuscrit, plusieurs autres intermétalliques $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$ de même composition nominale ont été préparés avec des valeurs de x qui restent dans le domaine d'homogénéité de la phase. La différence de composition en Ni entre les échantillons peut être due à une légère perte de Sn lors de la préparation, notamment pendant le pastillage, qui cause la fusion d'une partie de la poudre de Sn sous l'effet de la pression. Néanmoins, du moment que des composés monophasés sont obtenus, cette différence est acceptable. Dans ces travaux nous appellerons cette phase $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$.

Tableau 1-5 : Comparaison des valeurs de x dans $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$ obtenus par différentes méthodes d'analyses. Entre parenthèses sont donnés les écarts type pour les derniers chiffres significatifs.

X Taux d'occupation Rietveld	X paramètres de maille transposée à Furuseth	X microsonde EPMA
0,43 (6)	0,52 (1)	0,54 (10)

3.2.1.2 Caractérisations électrochimiques

Cet intermétallique a été broyé avec et sans carbone pendant 20h. Le broyage permet une nanostructuration des cristallites d'intermétallique mais aussi une diminution de la taille des particules. Les détails des analyses structurales sont donnés dans l'article [132]. Les résultats des cyclages galvanostatiques réalisés sur ces composés sont donnés dans la Figure 1-13.

La capacité obtenue avec l'intermétallique micrométrique est très faible (50 mAh.g^{-1}) comparée à celles obtenues avec les intermétalliques broyés (200 mAh.g^{-1}). Ces capacités sont stables pendant plus de 400 cycles. Ces résultats montrent l'intérêt de la nanostructuration pour obtenir de bons résultats électrochimiques.

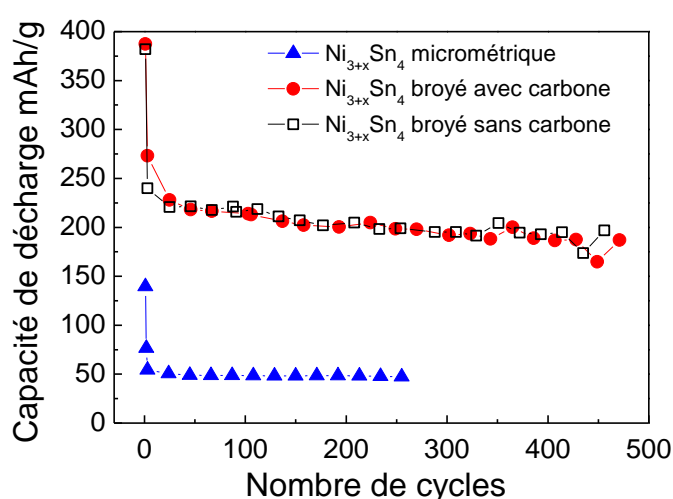


Figure 1-13 : Capacités en fonction du nombre de cycles de l'intermétallique $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$ micrométrique et de ceux broyés pendant 20h avec et sans carbone.

3.2.2 Composite

Dans ce paragraphe, seuls les résultats du composite complet ($\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al}$) broyé avec et sans carbone seront présentés. Pour plus de détails se reporter à la thèse de Z. Edfouf [130].

3.2.2.1 Caractérisations structurales

Les compositions des composites présentés dans cette partie sont données dans le Tableau 1-6.

Tableau 1-6 : Compositions des composites ($\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al}$) broyés avec et sans carbone.

Nom du composite	Composition massique	Composition atomique
Sans carbone	$\text{Ni}_{0,22}\text{Sn}_{0,53}\text{Si}_{0,22}\text{Al}_{0,03}$	$\text{Ni}_{0,22}\text{Sn}_{0,26}\text{Si}_{0,46}\text{Al}_{0,06}$
Avec carbone	$\text{Ni}_{0,2}\text{Sn}_{0,48}\text{Si}_{0,2}\text{Al}_{0,03}\text{C}_{0,09}$	$\text{Ni}_{0,15}\text{Sn}_{0,18}\text{Si}_{0,30}\text{Al}_{0,04}\text{C}_{0,33}$

Ces composites ont été synthétisés par broyage mécanique de 20h (voir chapitre 2 pour le protocole expérimental). Les analyses faites par diffraction des rayons X sur le composite broyé sans carbone sont données dans la Figure 1-14.

Le mélange des réactifs avant le broyage mécanique contient les phases $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$, Si, Al et des traces de SnO_2 . Lors du broyage mécanique, comme montré dans la Figure 1-14, les intensités des pics de diffraction de la phase $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$ diminuent fortement, ceux de la phase Si diminuent aussi et s'élargissent et de nouveaux pics appartenant à la phase $\beta\text{-Sn}$ apparaissent. Ceci montre une réactivité entre les deux phases $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$ et Si.

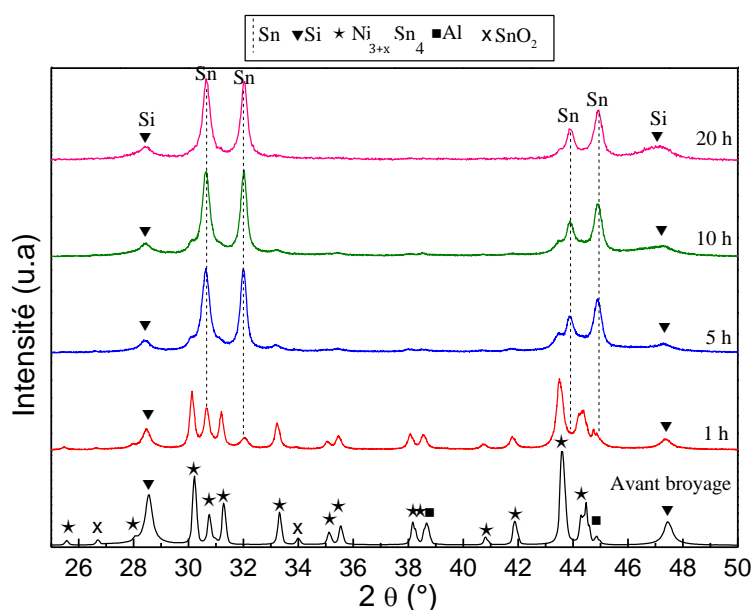


Figure 1-14 : Analyses DRX des composites ($\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al}$) broyés sans carbone.

Pour étudier la composition détaillée de ce composite après 20 h de broyage mécanique, des analyses Rietveld ont été réalisées (Figure 1-15 et Tableau 1-7). Pour obtenir un ajustement correct, la formation d'une phase pseudobinaire $\text{Ni}(\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x)_2$ du type NiSi_2 a été prise en considération. Le taux de substitution d'étain dans cette phase a été déterminé à l'aide de l'affinement par la méthode Rietveld. Il est égal à $x = 0,14$ (2), soit une phase $\text{Ni}(\text{Si}_{0,86}\text{Sn}_{0,14})_2$. De plus, le volume de la maille calculé est de $163,8$ (2) \AA^3 , ce qui est supérieur au volume de la phase NiSi_2 pure de 158 \AA^3 , cela montre bien la présence de la substitution de Si par Sn, Sn étant plus volumineux.

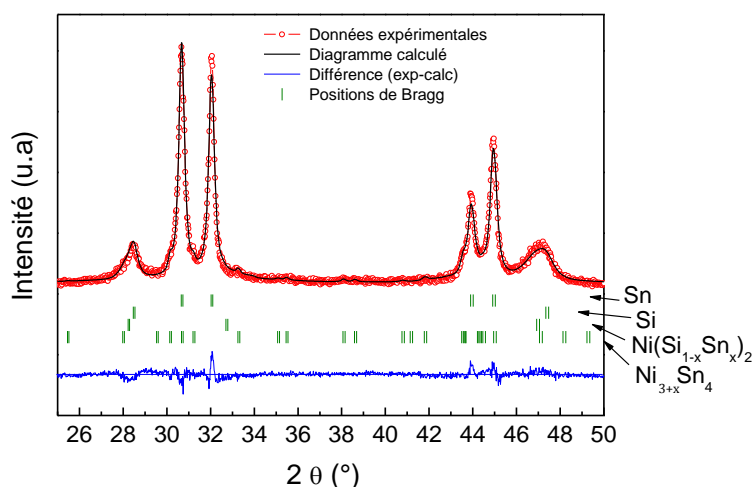
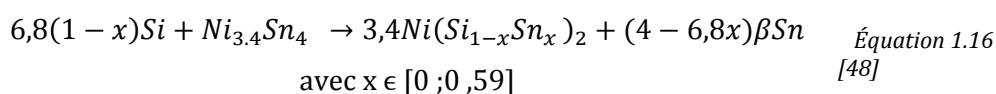


Figure 1-15 : Diffractogramme analysé par la méthode Rietveld du composite $(\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al})$ broyé 20 h sans carbone.

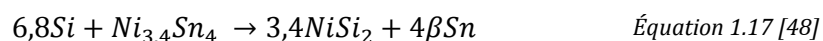
Tableau 1-7 : Résultats de l'analyse Rietveld sur le diffractogramme du composite $(\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al})$ broyé 20 h sans carbone. Entre parenthèses sont donnés les écarts type pour les derniers chiffres significatifs.

Phases	Paramètres de maille	V (\AA^3)	% wt	% mol
$\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$	a (\AA)	12,436 (6)		
	b (\AA)	4,072 (2)		
	c (\AA)	5,205 (2)	256,25 (2)	5 (1)
	β ($^\circ$)	103,56 (4)		4 (1)
Si	a (\AA)	5,426 (1)	160	15 (1)
$\beta\text{-Sn}$	a (\AA)	5,828 (3)		35 (1)
	c (\AA)	3,182 (2)	108,1 (1)	55 (1)
$\text{Ni}(\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x)_2$	a (\AA)	5,472 (2)	163,84 (8)	25 (1)

Lors du broyage sans carbone il y a donc une réaction entre le silicium et le composé intermétallique selon l'Équation 1.16.



Dans la suite de ce manuscrit nous simplifierons cette réaction selon l'Équation 1.17.

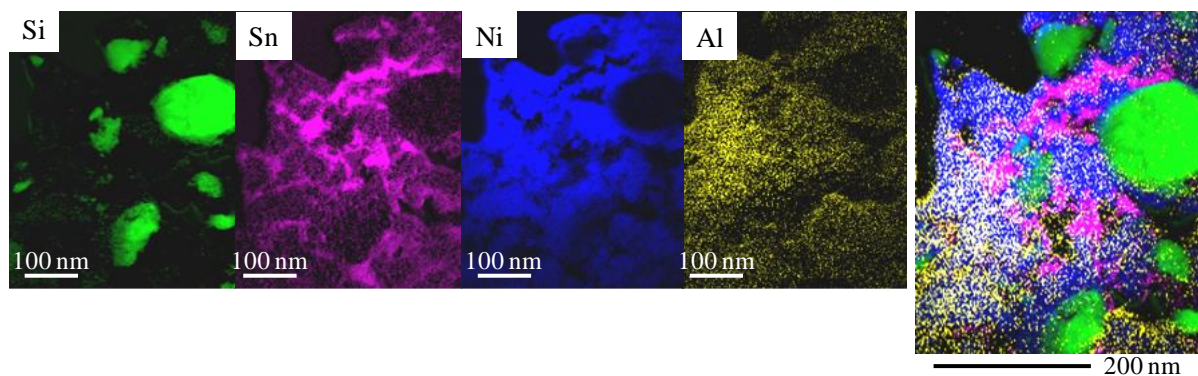


Les pics de la phase pseudobinaire $\text{Ni}(\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x)_2$ et de la phase silicium se superposent en diffraction des rayons X. Il est donc difficile de détecter l'occurrence de cette réaction par DRX. Or, cette réaction produit de l'étain libre. L'apparition des pics de diffraction des rayons X pour la phase $\beta\text{-Sn}$ nous servira donc de marqueur de cette réaction.

Nous souhaitons au maximum éviter l'apparition de cette réaction car le composé NiSi_2 est très peu actif face au lithium [105]. Son apparition peut donc entraîner une perte de capacité électrochimique.

La cartographie EFTEM des éléments montre qu'une matrice submicrométrique et multiélémentaire entoure les particules de silicium (Figure 1-16). La matrice contient tous les éléments du composite. D'autres analyses semblables ont montré que la matrice est homogène : tous les éléments y sont bien dispersés à une échelle nanométrique. L'élément Si se trouve dans certaines zones corrélées avec l'élément Ni. Quant à l'élément Sn, il se trouve plus concentré dans des zones isolées en anti-corrélation avec les éléments Si et Ni. Ceci est en accord avec la présence d'une phase Ni-Si-Sn pauvre en étain. L'élément Al est aussi bien dispersé dans la matrice.

Figure 1-16 : Cartographie des éléments Si, Sn, Ni et Al et leur superposition dans le composite $(\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al})$ broyé sans carbone par méthode EFTEM.



La Figure 1-17 compare les diffractogrammes DRX collectés à différents temps de broyage mécanique du composite $(\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al})$ broyé avec carbone. Avant le broyage mécanique toutes les phases $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$, Si, Al et le carbone graphite qui composent le matériau sont détectées. Après une heure de broyage, le carbone s'amorphise complètement. La phase $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$ est préservée grâce au carbone jusqu'à la fin de la synthèse, avec une légère production de la phase $\beta\text{-Sn}$ à partir de 5 h de broyage. On note aussi un élargissement progressif des pics durant le broyage.

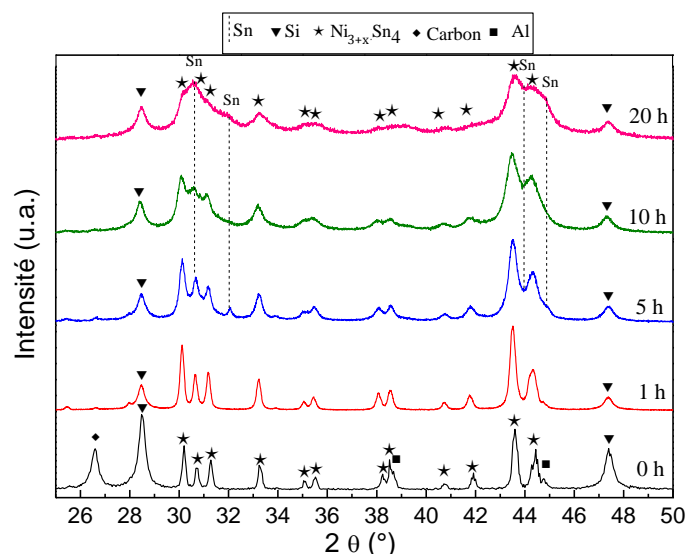


Figure 1-17 : Analyses DRX des composites ($\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al}$) broyés avec carbone.

L'analyse Rietveld a été faite sur le composite ($\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4 + \text{Al} + \text{Si} + \text{C}$) après 20 h de broyage mécanique avec carbone (Figure 1-18). Les résultats de l'affinement sont donnés dans le Tableau 1-8. Après 20 h de broyage mécanique, les phases $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$ et Si sont préservées. La production de la phase $\beta\text{-Sn}$ est très légère; de l'ordre de 1% molaire. Le carbone limite donc la réaction entre l'intermétallique $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$ et le silicium.

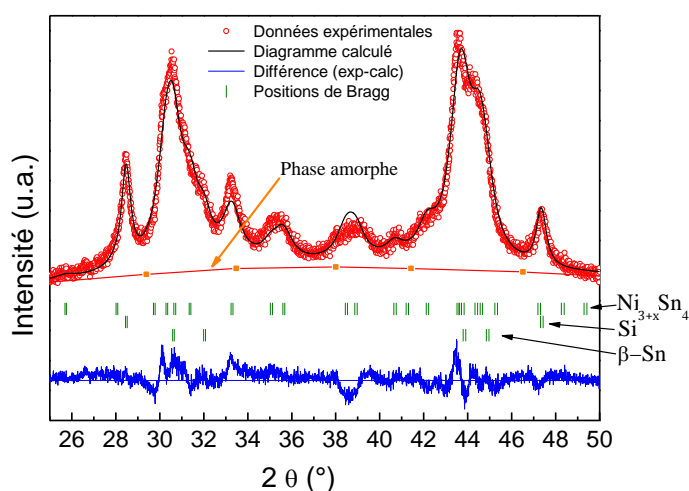


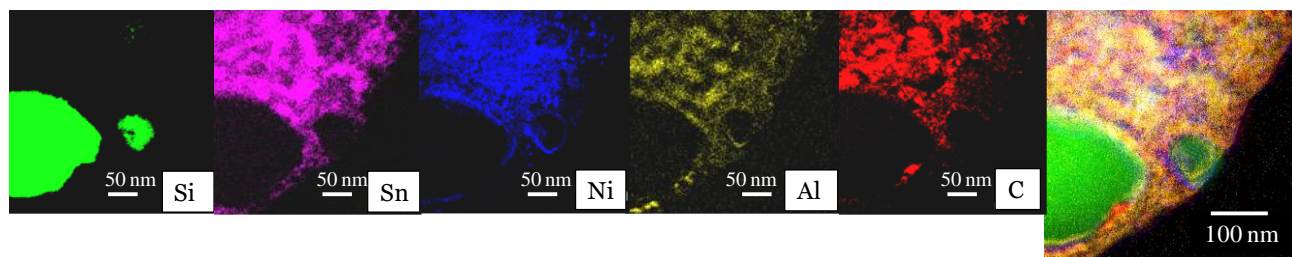
Figure 1-18 : Diffractogramme analysé par la méthode Rietveld du composite ($\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al}$) broyé 20 h avec carbone.

Tableau 1-8 : Résultats de l'analyse Rietveld sur le diffractogramme du composite ($\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al}$) broyé 20 h avec carbone. Entre parenthèses sont donnés les écarts type pour les derniers chiffres significatifs.

Phases	Paramètres de maille		V (\AA^3)	% wt	% mol
$\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$	a (\AA)	12,398 (5)	253,90 (4)	66 (1)	32 (1)
	b (\AA)	4,063 (3)			
	c (\AA)	5,200 (5)			
	β ($^\circ$)	104,24 (7)			
Si	a (\AA)	5,430 (3)	160,09 (2)	20 (1)	31 (1)
$\beta\text{-Sn}$	a (\AA)	5,841 (1)	108,62 (4)	4 (1)	1 (1)
	c (\AA)	3,183 (7)			
C	Amorphe			10	36

Les images EFTEM montrent que la distribution des éléments est globalement homogène dans le composite. Nous pouvons facilement remarquer l'emplacement de deux particules de Si entourées par une matrice submicrométrique multiélémentaire. L'élément Sn se trouve dispersé dans la matrice d'une façon plus homogène que dans le composite broyé sans carbone. Cet élément est globalement corrélé avec le nickel. Ceci confirme que la réaction entre l'intermétallique $Ni_{3+x}Sn_4$ et le silicium est beaucoup moins forte que dans le composite broyé sans carbone.

Figure 1-19 : Cartographie des éléments Si, Sn, Ni et Al et leur superposition dans le composite ($Ni_{3+x}Sn_4 + Si + Al$) broyé avec carbone par méthode EFTEM.



3.2.2.2 Caractérisations électrochimiques

Lors du cyclage, la capacité réversible du composite broyé avec carbone a une valeur comprise entre 660 et 920 mAh.g⁻¹ pendant 300 cycles (Figure 1-20). La stabilité est convenable avec une perte de 0,14 % par cycle jusqu'au 300^e cycle. Au-delà nous remarquons une chute brutale de capacité puis elle se stabilise à une moyenne de 400 mAh.g⁻¹ jusqu'à 400 cycles. La capacité du composite broyé sans carbone est plus faible puisqu'elle commence à 500 mAh.g⁻¹. Elle chute régulièrement jusqu'à 200 mAh.g⁻¹ après 225 cycles.

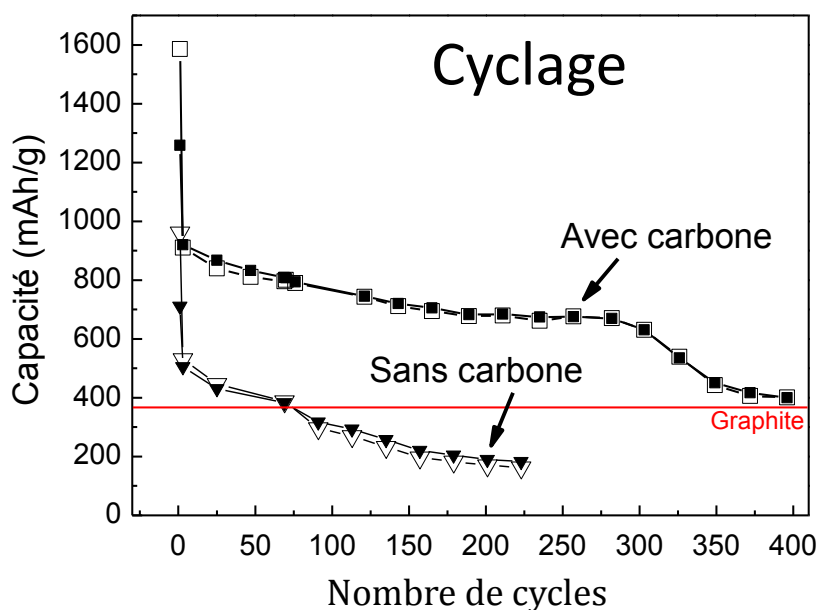


Figure 1-20 : Capacités en fonction du nombre de cycles des composites ($Ni_{3+x}Sn_4 + Si + Al$) broyés avec et sans carbone (régime C/50).

La puissance de ces deux composites a été testée par une analyse cinétique (capacité en fonction du courant). Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 1-21. D'après la courbe obtenue, il est clair que le composite broyé sans carbone n'est pas puissant. La capacité chute très rapidement lorsqu'on augmente le courant appliqué. Néanmoins, une capacité acceptable est obtenue avec un régime de 2C où seulement une perte de 6 % est notée par rapport à la capacité obtenue à un régime lent de C/10.

D'après la courbe de puissance, il est clair que la cinétique du composite broyé avec carbone est très intéressante. En effet, le matériau est capable de fournir un régime de 14 C, qui équivaut à une délithiation en 4 min et 17 s, de 90 % de la capacité totale réversible. Ce résultat indique que le transport de lithium au sein du matériau est très élevé.

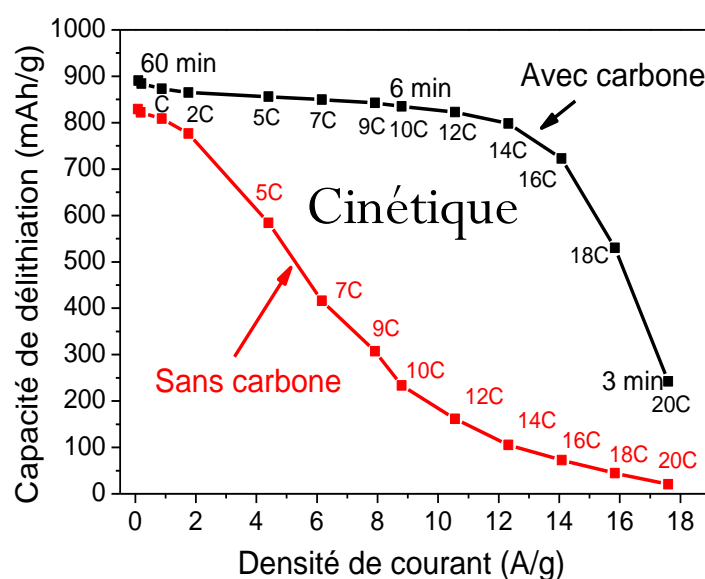


Figure 1-21 : Capacités en fonction du courant appliqué sur les composites ($Ni_{3+x}Sn_4 + Si + Al$) broyés avec et sans carbone.

Dans le cadre de ces travaux, de la diffraction des rayons X *in situ* pendant le cyclage galvanostatique a été faite. Quelques résultats sur le composite broyé avec carbone sont donnés dans la Figure 1-22. Quatre diffractogrammes à 0,1 V et à 0 V pour la lithiation au premier cycle, à 2 V pour la fin de la délithiation au premier cycle et à 0,1 V pendant la lithiation au deuxième cycle sont comparés au diffractogramme du composite avant lithiation en circuit ouvert (OCV). Pour la première comparaison (A) à 0,1 V, la diminution de l'intensité des pics de la phase $Ni_{3+x}Sn_4$ est observée et l'apparition des alliages Li_xSn est visible. A 0 V, les pics correspondant aux alliages Li_xSn s'intensifient davantage, ces phases correspondraient à la formation d'alliages Li_xSn riches en lithium allant de Li_5Sn_2 à la phase Li_7Sn_2 à la fin de la lithiation (B). Il est toutefois très difficile de déterminer l'évolution des phases Li_xSn qui se forment vu leur coexistence en potentiel et leur superposition en domaine angulaire. D'autre part, nous remarquons que le Si ne

réagit qu'au-dessous de 0,1 V (B). Après la délithiation à 2 V (C), nous remarquons la disparition des alliages Li_xSn et la reconstitution de la phase $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$ dont les intensités sont moins importantes qu'avant la lithiation. Il est probable que la délithiation de cette phase ne soit pas complète. Finalement, la dernière comparaison (D) est réalisée lors de la lithiation au deuxième cycle. Elle permet de montrer que les réactions sont réversibles et que la phase $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$ réagit de nouveau avec le lithium pour produire les alliages Li_xSn . Cette évaluation confirme que pendant la lithiation, la phase $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$ réagit avec le lithium produisant la phase lithiée Li_xSn . La réaction est bien réversible puisqu'une partie du $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$ est reformée après délithiation.

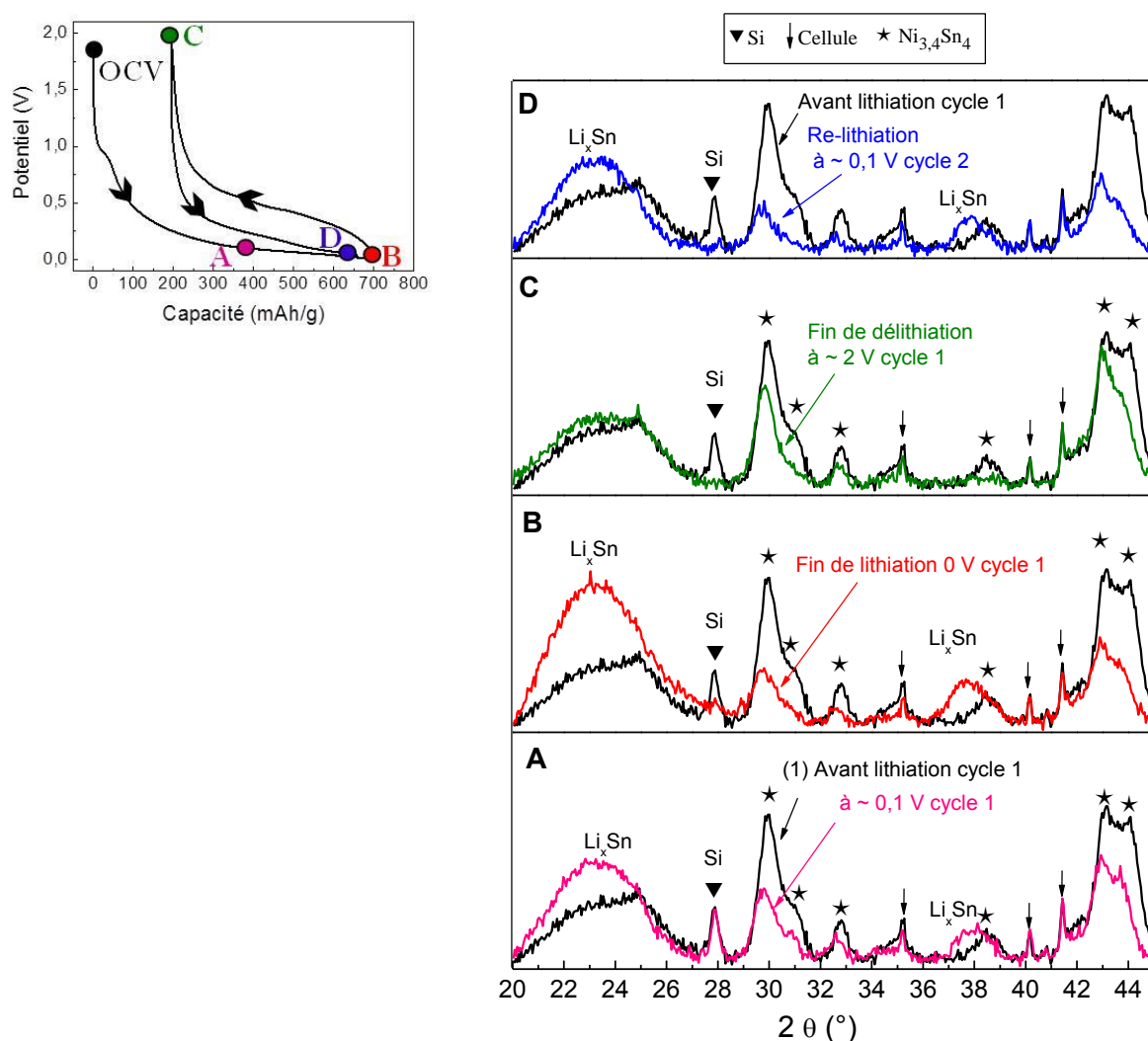


Figure 1-22 : Comparaison des diffractogrammes DRX obtenus par analyses in-situ du composite ($\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al}$) broyé avec carbone. (A) OCV et 0,1 V. (B) OCV et 0 V. (C) OCV et 2 V. (D) OCV et 0,1V (2^e cycle).

3.3 Objectifs de l'étude

L'objectif principal de la présente étude est d'optimiser le composite de type $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4/\text{Si}/\text{Al}/\text{C}$ pour arriver aux meilleures performances électrochimiques en insistant sur l'amélioration de la stabilité de la SEI. Pour ce faire, plusieurs axes ont été développés :

- Recherche de la composition optimale du composite $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4/\text{Si}/\text{Al}/\text{C}$. Ici plusieurs teneurs en carbone ont été testées ainsi que plusieurs rapports $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4/\text{Si}$.
- Etude de l'influence de l'état de surface du silicium sur la composition et la nanostructure des matériaux composites et sur leurs propriétés électrochimiques.
- Utilisation de différentes matrices intermétalliques. Deux aspects ont été développés ici : remplacement du nickel dans l'intermétallique $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$ par du cuivre ou du cobalt et utilisation d'une autre matrice métallique à base de zinc et d'aluminium. Cette matrice métallique a été choisie pour ses propriétés mécaniques remarquables (superélasticité).

Bibliographie

- [1] G. Caillon, Accumulateurs portables, *Tech. Ing.* **E2 140** (2001), 1–34.
- [2] D. Devilliers, E. Mahé, Cellules électrochimiques: aspects thermodynamiques et cinétiques, *Actual. Chim.* (2003), <http://culturesciences.chimie.ens.fr/nodeimages/images/DevillierMahe.pdf>.
- [3] P. Arora, Z. Zhang, Battery Separators, *Chem. Rev.* **104** (2004), 4419–4462.
- [4] A. Darchen, Électrochimie appliquée Caractérisations des systèmes électrochimiques, *Tech. Ing.* **K800** (2010),.
- [5] D. Linden, T. Reddy, *Handbook of batteries*, (McGraw-Hill Handbooks, 2002).
- [6] P. Mayé, *Générateurs électrochimiques*, (Dunod, 2010).
- [7] J. Besenhard, *Handbook of battery materials*, (Wiley-VCH, 1999).
- [8] P. Odru, *Le stockage de l'énergie*, (Dunod, 2013).
- [9] C. Peutot, Chargeurs de batteries, *Tech. Ing.* **E 3994** (2001), 1–17.
- [10] E. Razelli, Prospects for lead–acid batteries in the new millenium, *J. Power Sources* **116** (2003), 2–3.
- [11] Y. Bréelle, J. Mandil, R. Vic, Piles et accumulateurs, *Encycl. Universalis* (2005), 10.
- [12] J. Alzieu, J. Robert, Accumulateurs au plomb, *Tech. Ing.* **D3 352** (2004), 1–14.
- [13] J. M. Tarascon, *L'énergie : stockage électrochimique et développement durable*, (Paris : Collège de France, 2011).
- [14] J. Alzieu, J. Robert, Accumulateurs à oxyde de nickel, *Tech. Ing.* **D3 353** (2005), 1–13.
- [15] D. C. R. Espinosa, J. A. S. Tenório, Recycling of nickel–cadmium batteries using coal as reducing agent, *J. Power Sources* **157** (2006), 600–604.
- [16] DIRECTIVE 2006/66/CE DU PARLEMENT EUROPÉEN ET DU CONSEIL du 6 septembre 2006 relative aux piles et accumulateurs ainsi qu'aux déchets de piles et d'accumulateurs et abrogeant la directive 91/157/CEE, (2006), <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2006:266:0001:0014:fr:PDF>.
- [17] S. Martinet, Nouvelles générations de batteries des véhicules électriques et hybrides, *Tech. Ing.* **203TECHNO** (2012), 15.
- [18] B. Scrosati, K. M. Abraham, W. A. van Schalkwijk, et al., *Lithium Bateriaes: Advances Technologies and Applications*, (Wiley, 2013).
- [19] C. Sarrazin, Piles au lithium, *Tech. Ing.* **D3 322** (2002), 1–14.
- [20] J. Robert, J. Alzieu, Accumulateurs au lithium, *Tech. Ing.* **D3 354** (n.d.), 1–15.
- [21] B. Scrosati, History of lithium batteries, *J. Solid State Electrochem.* **15** (2011), 1623–1630.
- [22] M. B. Armand, J. M. Chabagno, M. Duclot, Poly-ethers as solid electrolytes, in *Extended Abstract of The Second Internationnal Meeting on Solid Electrolytes*, 1978.
- [23] F. B. Dias, L. Plomp, J. B. J. Veldhuis, Trends in polymer electrolytes for secondary lithium batteries, *J. Power Sources* **88** (2000), 169–191.
- [24] B. Rao, R. Francis, H. Christopher, Lithium-Aluminium Electrode, *J. Electrochem. Soc.* **124** (1977), 1490–1492.
- [25] J. Fischer, Synthesis and properties of graphite intercalation compounds, *J. Electrochem. Soc.* **124** (1977), C303–C303.
- [26] A. Leblancs, M. Danot, L. Trichet, et al., Intercalation compounds $AxTiS_2$ and $AxZrS_2$ - Structure and bonds (A-Li, Na, K, Rb, Cs), *Mater. Res. Bull.* **9** (1974), 191–197.
- [27] M. Lazzari, B. Scrosati, A cyclable lithium organic electrolyte cell based on two intercalation electrodes, *J. Electrochem. Soc.* **127** (1980), 773–774.
- [28] D. W. Murphy, J. N. Carides, Low voltage behavior of lithium/metal dichalcogenide topochemical cells, *J. Electrochem. Soc.* **126** (1979), 349.
- [29] K. Mizushima, P. Jones, P. Wiseman, et al., $LixCoO_2$ - A new cathode material for batteries of high-energy density, *Mater. Res. Bull.* **15** (1980), 783–789.
- [30] R. Yazami, P. Touzain, A reversible graphite-lithium negative electrode for electrochemical generators, *J. Power Sources* **9** (1983), 365–371.

- [31] M.-K. Song, S. Park, F. M. Alamgir, et al., Nanostructured electrodes for lithium-ion and lithium-air batteries: the latest developments, challenges, and perspectives, *Mater. Sci. Eng. R Rep.* **72** (2011), 203–252.
- [32] J. B. Goodenough, Y. Kim, Challenges for Rechargeable Li Batteries, *J. Power Sources* **22** (2010), 587–603.
- [33] K. Hayashi, Y. Nemoto, S. Tobishima, et al., Mixed solvent electrolyte for high voltage lithium metal secondary cells, *Electrochimica Acta* **44** (1999), 2337–2344.
- [34] M. Amereller, T. Schedlbauer, D. Moosbauer, et al., Electrolytes for lithium and lithium ion batteries: From synthesis of novel lithium borates and ionic liquids to development of novel measurement methods, *Prog. Solid State Chem.* (2014), 39–56.
- [35] A. Farnicola, B. Scrosati, H. Ohno, Potentialities of ionic liquids as new electrolyte media in advanced electrochemical devices, *Ionics* **12** (2006), 95–102.
- [36] A. Lewandowski, A. Świdorska-Mocek, Ionic liquids as electrolytes for Li-ion batteries—An overview of electrochemical studies, *J. Power Sources* **194** (2009), 601–609.
- [37] R. Wagner, N. Preschitschek, S. Passerini, et al., Current research trends and prospects among the various materials and designs used in lithium-based batteries, *J. Appl. Electrochem.* **43** (2013), 481–496.
- [38] A. Manuel Stephan, K. S. Nahm, Review on composite polymer electrolytes for lithium batteries, *Polymer* **47** (2006), 5952–5964.
- [39] L. M. Bronstein, R. L. Karlinsey, K. Ritter, et al., Design of organic-inorganic solid polymer electrolytes: synthesis, structure, and properties, *J. Mater. Chem.* **14** (2004), 1812–1820.
- [40] J. B. Bates, N. J. Dudney, B. Neudecker, et al., Thin-film lithium and lithium-ion batteries, *Solid State Ion.* **135** (2000), 33–45.
- [41] J. W. Fergus, Ceramic and polymeric solid electrolytes for lithium-ion batteries, *J. Power Sources* **195** (2010), 4554–4569.
- [42] P. Knauth, Inorganic solid Li ion conductors: An overview, *Solid State Ion.* **180** (2009), 911–916.
- [43] A. Guerfi, M. Dontigny, Y. Kobayashi, et al., Investigations on some electrochemical aspects of lithium-ion ionic liquid/gel polymer battery systems, *J. Solid State Electrochem.* **13** (2009), 1003–1014.
- [44] J.-M. Tarascon, M. Armand, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, *Nature* **414** (2001), 359–367.
- [45] R. Huggins, *Advanced Batteries: Materials Science Aspects*, (Springer, 2008).
- [46] M. R. Palacin, Recent advances in rechargeable battery materials: a chemist's perspective, *Chem. Soc. Rev.* **38** (2009), 2565–2575.
- [47] A. N. Dey, Electrochemical Alloying of Lithium in Organic Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.* **118** (1971), 1547–1549.
- [48] W.-J. Zhang, Lithium insertion/extraction mechanism in alloy anodes for lithium-ion batteries, *J. Power Sources* **196** (2011), 877–885.
- [49] C. A. Papageorgopoulos, M. Kamaratos, D. C. Papageorgopoulos, et al., Exchange reaction between Li and Na intercalated into TiS_2 , *Surf. Sci.* **436** (1999), 213–219.
- [50] M. S. Whittingham, Electrical Energy Storage and Intercalation Chemistry, *Science* **192** (1976), 1126–1127.
- [51] T. A. Yersak, J. E. Trevey, S.-H. Lee, In situ lithiation of TiS_2 enabled by spontaneous decomposition of Li_3N , *J. Power Sources* **196** (2011), 9830–9834.
- [52] J. Broadhead, F. A. Trumbore, S. Basu, Metal chalcogenides as reversible cathodes in lithium cells and their future in telecommunications, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **118** (1981), 241–250.
- [53] X. Li, F. Cheng, B. Guo, et al., Template-Synthesized LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , and $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ Nanotubes as the Cathode Materials of Lithium Ion Batteries, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005), 14017–14024.
- [54] J. R. Dahn, U. von Sacken, C. A. Michal, Structure and electrochemistry of $\text{Li}_{1+y}\text{NiO}_2$ and a new Li_2NiO_2 phase with the $\text{Ni}(\text{OH})_2$ structure, *Solid State Ion.* **44** (1990), 87–97.

- [55] T. Ohzuku, A. Ueda, M. Nagayama, et al., Comparative study of LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{12}\text{Co}_{12}\text{O}_2$ and LiNiO_2 for 4 volt secondary lithium cells, *Electrochimica Acta* **38** (1993), 1159–1167.
- [56] Y.-I. Jang, B. Huang, H. Wang, et al., Synthesis and characterization of $\text{LiAl}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ and $\text{LiAl}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$, *J. Power Sources* **81–82** (1999), 589–593.
- [57] R. Sathiyamoorthi, P. Shakkthivel, R. Gangadharan, et al., Layered $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ($x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$ and 0.5) cathode materials for lithium-ion rechargeable batteries, *Ionics* **13** (2007), 25–33.
- [58] M. Broussely, P. Biensan, B. Simon, Lithium insertion into host materials: the key to success for Li ion batteries, *Electrochimica Acta* (1999), 3–22.
- [59] Y. Cai, Y. Huang, X. Wang, et al., Long cycle life, High rate capability of truncated octahedral LiMn_2O_4 cathode materials synthesized by solid-state combustion reaction for lithium ion batteries, *Ceram. Int.* (2014), 14039–14043.
- [60] S. Aziz, J. Zhao, C. Cain, et al., Nanoarchitected LiMn_2O_4 /Graphene/ ZnO Composites as Electrodes for Lithium Ion Batteries, *J. Mater. Sci. Technol.* **30** (2014), 427–433.
- [61] M. O. Guler, A. Akbulut, T. Cetinkaya, et al., Improvement of electrochemical and structural properties of LiMn_2O_4 spinel based electrode materials for Li-ion batteries, *Int. J. Hydrog. Energy* (2014), 21447–21460.
- [62] F. Yu, L. Zhang, M. Zhu, et al., Overwhelming microwave irradiation assisted synthesis of olivine-structured LiMPO_4 ($M=\text{Fe, Mn, Co}$ and Ni) for Li-ion batteries, *Nano Energy* **3** (2014), 64–79.
- [63] B. Jin, H.-B. Gu, Preparation and characterization of LiFePO_4 cathode materials by hydrothermal method, *Solid State Ion.* **178** (2008), 1907–1914.
- [64] Y. Wang, R. Mei, X. Yang, Enhanced electrochemical properties of LiFePO_4/C synthesized with two kinds of carbon sources, PEG-4000 (organic) and Super p (inorganic), *Ceram. Int.* **40** (2014), 8439–8444.
- [65] G. Pistoia, *Lithium-ion batteries: Advances and Applications*, Elsevier, 2014).
- [66] S. Sunahiro, M. Matsui, Y. Takeda, et al., Rechargeable aqueous lithium–air batteries with an auxiliary electrode for the oxygen evolution, *J. Power Sources* **262** (2014), 338–343.
- [67] J. Zhang, J. Zhang, H. Ren, et al., High rate capability and long cycle stability of $\text{TiO}_2\text{-}\delta\text{-La}$ composite nanotubes as anode material for lithium ion batteries, *J. Alloys Compd.* **609** (2014), 178–184.
- [68] M. Z. Iqbal, F. Wang, H. Zhao, et al., Structural and electrochemical properties of SnO nanoflowers as an anode material for lithium ion batteries, *Scr. Mater.* **67** (2012), 665–668.
- [69] A. K. Rai, L. T. Anh, J. Gim, et al., One-step synthesis of CoO anode material for rechargeable lithium-ion batteries, *Ceram. Int.* **39** (2013), 9325–9330.
- [70] D. Qiu, G. Bu, B. Zhao, et al., In situ growth of mesoporous Co_3O_4 nanoparticles on graphene as a high-performance anode material for lithium-ion batteries, *Mater. Lett.* **119** (2014), 12–15.
- [71] C. Wu, X. Li, W. Li, et al., Fe_2O_3 nanorods/carbon nanofibers composite: Preparation and performance as anode of high rate lithium ion battery, *J. Power Sources* **251** (2014), 85–91.
- [72] Y. Lu, C. D. Gu, X. Ge, et al., Growth of nickel phosphide films as anodes for lithium-ion batteries: Based on a novel method for synthesis of nickel films using ionic liquids, *Electrochimica Acta* **112** (2013), 212–220.
- [73] M.-P. Bichat, T. Politova, H. Pfeiffer, et al., Cu_3P as anode material for lithium ion battery: powder morphology and electrochemical performances, *J. Power Sources* **136** (2004), 80–87.
- [74] H. Zhang, Y.-N. Zhou, Q. Sun, et al., Nanostructured nickel fluoride thin film as a new Li storage material, *Solid State Sci.* **10** (2008), 1166–1172.
- [75] F. Liao, J. Światowska, V. Maurice, et al., Ageing mechanisms of conversion-type electrode material studied on iron sulfide thin films, *Electrochimica Acta* **120** (2014), 359–368.
- [76] W. Zaidi, J.-P. Bonnet, J. Zhang, et al., Reactivity of complex hydrides Mg_2FeH_6 , Mg_2CoH_5 and Mg_2NiH_4 with lithium ion: Far from equilibrium electrochemically driven conversion reactions, *Int. J. Hydrog. Energy* **38** (2013), 4798–4808.

- [77] J. Yi, X. P. Li, S. J. Hu, et al., Preparation of hierarchical porous carbon and its rate performance as anode of lithium ion battery, *J. Power Sources* **196** (2011), 6670–6675.
- [78] W. Ren, D. Li, H. Liu, et al., Lithium storage performance of carbon nanotubes with different nitrogen contents as anodes in lithium ions batteries, *Electrochimica Acta* **105** (2013), 75–82.
- [79] I. Cameán, A. B. García, I. Suelves, et al., Graphitized carbon nanofibers for use as anodes in lithium-ion batteries: Importance of textural and structural properties, *J. Power Sources* **198** (2012), 303–307.
- [80] W. Ahn, H. S. Song, S.-H. Park, et al., Morphology-controlled graphene nanosheets as anode material for lithium-ion batteries, *Electrochimica Acta* **132** (2014), 172–179.
- [81] J. Sun, H. Liu, X. Chen, et al., Carbon Nanorings and Their Enhanced Lithium Storage Properties, *Adv. Mater.* **25** (2013), 1125–1130.
- [82] J. Yang, X. Zhou, J. Li, et al., Study of nano-porous hard carbons as anode materials for lithium ion batteries, *Mater. Chem. Phys.* **135** (2012), 445–450.
- [83] J. Ni, Y. Huang, L. Gao, A high-performance hard carbon for Li-ion batteries and supercapacitors application, *J. Power Sources* **223** (2013), 306–311.
- [84] H. Sun, X. He, J. Ren, et al., Hard carbon/lithium composite anode materials for Li-ion batteries, *Electrochimica Acta* **52** (2007), 4312–4316.
- [85] J.-H. Lee, H.-Y. Lee, S.-M. Oh, et al., Effect of carbon coating on electrochemical performance of hard carbons as anode materials for lithium-ion batteries, *J. Power Sources* **166** (2007), 250–254.
- [86] H. Fujimoto, K. Tokumitsu, A. Mabuchi, et al., The anode performance of the hard carbon for the lithium ion battery derived from the oxygen-containing aromatic precursors, *J. Power Sources* **195** (2010), 7452–7456.
- [87] I. Mochida, S.-H. Yoon, W. Qiao, Catalysts in syntheses of carbon and carbon precursors, *J. Braz. Chem. Soc.* **17** (2006), 1059–1073.
- [88] H. Okamoto, The Li-Si (Lithium-Silicon) system, *Bull. Alloy Phase Diagr.* **11** (1990), 306–312.
- [89] M. N. Obrovac, L. Christensen, Structural Changes in Silicon Anodes during Lithium Insertion/Extraction, *Electrochem. Solid-State Lett.* **7** (2004), A93–A96.
- [90] D. Larcher, S. Beattie, M. Morcrette, et al., Recent findings and prospects in the field of pure metals as negative electrodes for Li-ion batteries, *J. Mater. Chem.* **17** (2007), 3759–3772.
- [91] J. R. Dahn, I. A. Courtney, O. Mao, Short-range Sn ordering and crystal structure of $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ prepared by ambient temperature electrochemical methods, *Solid State Ion.* **111** (1998), 289–294.
- [92] K. Hirai, T. Ichitsubo, T. Uda, et al., Effects of volume strain due to Li-Sn compound formation on electrode potential in lithium-ion batteries, *Acta Mater.* **56** (2008), 1539–1545.
- [93] A. Mukhopadhyay, B. W. Sheldon, Deformation and stress in electrode materials for Li-ion batteries, *Prog. Mater. Sci.* **63** (2014), 58–116.
- [94] M. N. Obrovac, L. Christensen, D. B. Le, et al., Alloy Design for Lithium-Ion Battery Anodes, *J. Electrochem. Soc.* **154** (2007), A849–A855.
- [95] L. Beaulieu, K. Eberman, R. Turner, et al., Colossal reversible volume changes in lithium alloys, *Electrochem. Solid State Lett.* **4** (2001), A137–A140.
- [96] T. Brousse, R. Retoux, U. Herterich, et al., Thin-Film Crystalline SnO_2 -Lithium Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* **145** (1998), 1–4.
- [97] M. M. Thackeray, J. T. Vaughey, L. M. L. Fransson, Recent developments in anode materials for lithium batteries, *JOM* **54** (2002), 20–23.
- [98] H. Li, X. Huang, L. Chen, et al., The crystal structural evolution of nano-Si anode caused by lithium insertion and extraction at room temperature, *Solid State Ion.* **135** (2000), 181–191.

- [99] A. Kitada, N. Fukuda, T. Ichii, et al., Lithiation behavior of single-phase Cu–Sn intermetallics and effects on their negative-electrode properties, *Electrochimica Acta* **98** (2013), 239–243.
- [100] O. Mao, J. R. Dahn, Mechanically Alloyed Sn-Fe(-C) Powders as Anode Materials for Li-Ion Batteries: II. The Sn-Fe System, *J. Electrochem. Soc.* **146** (1999), 414–422.
- [101] R. Alcántara, G. Ortiz, I. Rodríguez, et al., Effects of heteroatoms and nanosize on tin-based electrodes, *J. Power Sources* **189** (2009), 309–314.
- [102] H. Mukaibo, T. Momma, T. Osaka, Changes of electro-deposited Sn–Ni alloy thin film for lithium ion battery anodes during charge discharge cycling, *J. Power Sources* **146** (2005), 457–463.
- [103] S. Naille, R. Dedryvère, D. Zitoun, et al., Atomic-scale characterization of tin-based intermetallic anodes, *J. Power Sources* **189** (2009), 806–808.
- [104] J. Zhang, Y. Xia, Co-Sn Alloys as Negative Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries, *J. Electrochem. Soc.* **153** (2006), A1466–A1471.
- [105] Z. Wang, W. H. Tian, X. H. Liu, et al., Nanosized Si–Ni alloys anode prepared by hydrogen plasma-metal reaction for secondary lithium batteries, *Mater. Chem. Phys.* **100** (2006), 92–97.
- [106] G. X. Wang, L. Sun, D. H. Bradhurst, et al., Innovative nanosize lithium storage alloys with silica as active centre, *J. Power Sources* **88** (2000), 278–281.
- [107] Y.-L. Kim, H.-Y. Lee, S.-W. Jang, et al., Electrochemical characteristics of Co–Si alloy and multilayer films as anodes for lithium ion microbatteries, *Electrochimica Acta* **48** (2003), 2593–2597.
- [108] T. D. Hatchard, M. N. Obrovac, J. R. Dahn, A Comparison of the Reactions of the SiSn, SiAg, and SiZn Binary Systems with L3i, *J. Electrochem. Soc.* **153** (2006), A282 –A287.
- [109] F. Wang, M. Zhao, X. Song, The improved electrochemical performance of SnSb-based alloy anode materials for Li-ion batteries, *J. Alloys Compd.* **472** (2009), 55–58.
- [110] R. Hu, M. Zeng, C. Y. V. Li, et al., Microstructure and electrochemical performance of thin film anodes for lithium ion batteries in immiscible Al–Sn system, *J. Power Sources* **188** (2009), 268–273.
- [111] X. Wu, Z. Wang, L. Chen, et al., Surface compatibility in a carbon–alloy composite and its influence on the electrochemical performance of Li/ion batteries, *Carbon* **42** (2004), 1965–1972.
- [112] H. S. Choi, J. G. Lee, H. Y. Lee, et al., Effects of surrounding confinements of Si nanoparticles on Si-based anode performance for lithium ion batteries, *Electrochimica Acta* **56** (2010), 790–796.
- [113] S. Yoon, A. Manthiram, Superior Capacity Retention Sn–Ni–Fe–C Composite Anodes for Lithium-Ion Batteries, *Electrochem. Solid State Lett.* **12** (2009), A190–A193.
- [114] R. Zhang, S. Upreti, M. S. Whittingham, Tin-Iron Based Nano-Materials as Anodes for Li-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* **158** (2011), A1498–A1504.
- [115] J. Hassoun, P. Ochal, S. Panero, et al., The effect of CoSn/CoSn₂ phase ratio on the electrochemical behaviour of Sn₄₀Co₄₀C₂₀ ternary alloy electrodes in lithium cells, *J. Power Sources* **180** (2008), 568–575.
- [116] J. Wolfenstine, J. L. Allen, Chemistry and structure of Sony's Nexelion Li-ion Electrode Materials, *Army Res. Lab.* (2006), www.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/a479387.pdf.
- [117] T. Song, K. C. Kil, Y. Jeon, et al., Nitridated Si–Ti–Ni alloy as an anode for Li rechargeable batteries, *J. Power Sources* **253** (2014), 282–286.
- [118] M. Li, Z. Yu, M. Qu, Preparation of SixCo_{0.3}Cu_{0.3}Cr_{0.6}Al_{0.2}/modified graphite sphere composites and their electrochemical performance as anode materials for Li-ion batteries, *J. Alloys Compd.* **491** (2010), 643–648.
- [119] P. G. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon, Nanomaterials for Rechargeable Lithium Batteries, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47** (2008), 2930–2946.

- [120] J. Yang, M. Wachtler, M. Winter, et al., Sub-Microcrystalline Sn and Sn - SnSb Powders as Lithium Storage Materials for Lithium-Ion Batteries, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2** (1999), 161–163.
- [121] C.-H. Yim, E. A. Baranova, F. M. Courtel, et al., Synthesis and characterization of macroporous tin oxide composite as an anode material for Li-ion batteries, *J. Power Sources* **196** (2011), 9731–9736.
- [122] K. S. Lee, S. H. Lee, S. P. Woo, et al., Fabrication of amorphous Si and C anode films via co-sputtering for an all-solid-state battery, *Thin Solid Films* **564** (2014), 58–64.
- [123] J. Shen, R. Raj, Silicon-oxycarbide based thin film anodes for lithium ion batteries, *J. Power Sources* **196** (2011), 5945–5950.
- [124] A. M. Chockla, K. C. Klavetter, C. B. Mullins, et al., Tin-Seeded Silicon Nanowires for High Capacity Li-Ion Batteries, *Chem. Mater.* **24** (2012), 3738–3745.
- [125] X. Zhao, X. Rui, W. Zhou, et al., Growth of Si nanowires in porous carbon with enhanced cycling stability for Li-ion storage, *J. Power Sources* **250** (2014), 160–165.
- [126] T. Takamura, S. Ohara, M. Uehara, et al., A vacuum deposited Si film having a Li extraction capacity over 2000 mAh/g with a long cycle life, *J. Power Sources* **129** (2004), 96–100.
- [127] A. Gohier, B. Laik, J.-P. Pereira-Ramos, et al., Influence of the diameter distribution on the rate capability of silicon nanowires for lithium-ion batteries, *J. Power Sources* **203** (2012), 135–139.
- [128] W. Sun, R. Hu, H. Liu, et al., Embedding nano-silicon in graphene nanosheets by plasma assisted milling for high capacity anode materials in lithium ion batteries, *J. Power Sources* **268** (2014), 610–618.
- [129] B. D. Polat, A. Abouimrane, N. Sezgin, et al., Use of Multilayered Ni-Sn and Ni-Sn-C Thin Film Anodes for Lithium-Ion Batteries, *Electrochimica Acta* **135** (2014), 585–593.
- [130] Z. Edfouf, THÈSE Étude de nouveaux matériaux composites de type Si/Sn-Ni/Al/C pour électrode négative de batteries lithium ion, Université Paris-Est Créteil, (2011), 252 p.
- [131] Z. Edfouf, F. Cuevas, M. Latroche, et al., Nanostructured Si/Sn-Ni/C composite as negative electrode for Li-ion batteries, *J. Power Sources* **196** (2011), 4762–4768.
- [132] Z. Edfouf, C. Fariaut-Georges, F. Cuevas, et al., Nanostructured Ni_{3.5}Sn₄ intermetallic compound: An efficient buffering material for Si-containing composite anodes in lithium ion batteries, *Electrochimica Acta* **89** (2013), 365–371.
- [133] Z. Edfouf, M. T. Sougrati, C. Fariaut-Georges, et al., Reactivity assessment of lithium with the different components of novel Si/ Ni_{3.4}Sn₄/Al/C composite anode for Li-ion batteries, *J. Power Sources* **238** (2013), 210–217.
- [134] C. Schmetterer, H. Flandorfer, K. W. Richter, et al., A new investigation of the system Ni-Sn, *Intermetallics* **15** (2007), 869–884.
- [135] S. Furuseth, H. Fjellvag, Structural Properties of Ni_{3+x}Sn₄, *Acta Chem. Scand.* **A 40** (1986), 695–700.

Chapitre 2

Techniques expérimentales

Dans ce chapitre, les méthodes expérimentales utilisées dans le cadre de cette étude sont présentées. La première partie concerne la synthèse des matériaux composites utilisés comme matière active d'électrode négative des batteries Li-ion. Seront abordées ensuite les méthodes de caractérisations structurales pour finir avec les méthodes de caractérisations électrochimiques.

Table des matières

1	SYNTHESE DES MATERIAUX COMPOSITES	53
1.1	PREPARATION DES COMPOSES INTERMETALLIQUES.....	53
1.2	BROYAGE REACTIF DE HAUTE ENERGIE (OU BROYAGE MECANIQUE).....	54
1.2.1	<i>Principe général.....</i>	54
1.2.2	<i>Protocole de synthèse</i>	56
2	CARACTERISATIONS STRUCTURALES	58
2.1	DIFFRACTION DES RAYONS X SUR POUDRES	58
2.1.1	<i>Principe général.....</i>	58
2.1.2	<i>Analyse des diffractogrammes.....</i>	59
2.1.2.1	Indexation des pics	59
2.1.2.2	Affinement par la méthode Rietveld	59
2.1.3	<i>Préparation des échantillons et instrumentation.....</i>	64
2.1.4	<i>Données de la littérature.....</i>	65
2.2	MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE	66
2.2.1	<i>Principe général [20].....</i>	66
2.2.2	<i>Préparation des échantillons.....</i>	67
2.2.2.1	Préparation pour observation morphologique.....	67
2.2.2.2	Préparation pour observation en coupe.....	68
2.3	MICROSONDE DE CASTAING.....	69
2.3.1	<i>Principe général.....</i>	69
2.3.2	<i>Préparation des échantillons.....</i>	69
2.4	MICROSCOPE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION (MET).....	69
2.4.1	<i>Principe général.....</i>	69
2.4.2	<i>Préparation des échantillons.....</i>	70
3	CARACTERISATIONS ELECTROCHIMIQUES	71
3.1	PREPARATION DES ELECTRODES.....	71
3.2	LE CYCLAGE GALVANOSTATIQUE	72
3.3	LA VOLTAMETRIE CYCLIQUE	73
	BIBLIOGRAPHIE	74

1 Synthèse des matériaux composites

Les matériaux composites élaborés dans cette étude sont formés par des nanoparticules de silicium enrobées dans une matrice métallique. Cette matrice contient un composé intermétallique, de l'aluminium et du carbone. La synthèse des matériaux composites est effectuée en deux étapes : la préparation au préalable du composé intermétallique et, ensuite, le broyage de tous les composants (silicium, intermétallique, aluminium et carbone) pour former le composite. Les origines des poudres élémentaires utilisées dans ce manuscrit sont données dans le Tableau 2-1.

Tableau 2-1: Provenances des poudres élémentaires utilisées.

Matériaux	Provenance
Ni	Cerac (99,9%, < 45 μm)
Sn	Alfa-Aesar (99,8%, < 45 μm)
Co	Alfa-Aesar (99,8%, < 45 μm)
Cu	Prolabo (98.5%, $\sim 50 \mu\text{m}$)
Al	Aldrich (99% < 75 μm)
ZnAl	Fourni par la société Umicore
Si 200nm (Silicium de référence)	Fourni par la société SAFT
Si « oxydé »	MTI corporation (99%, < 50 nm)
Si recouvert de carbone	Fourni par la société Umicore

1.1 Préparation des composés intermétalliques

Tableau 2-2: Compositions et températures de recuit des composés intermétalliques.

Intermétallique (composition atomique visée)	Température de recuit
$\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$	700°C
CoSn	700°C
Cu_6Sn_5	une semaine à 400°C suivi d'une semaine à 250°C

Les composés intermétalliques $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$, CoSn et Cu_6Sn_5 sont synthétisés par métallurgie des poudres. Après mélange, les poudres élémentaires sont pressées à une pression de 400 MPa en pastilles de diamètre 8 mm. Les pastilles sont placées dans un tube de silice scellé sous atmosphère d'argon pour subir un traitement thermique d'une semaine aux températures indiquées dans le Tableau 2-2. La montée en température est linéaire et s'effectue en 10h. Après

trempe à l'eau du tube de silice, les pastilles sont récupérées et broyées dans un mortier en agate en boîte à gants. La poudre obtenue est tamisée à 36 μm .

Un dernier composé de composition massique $\text{Zn}_{0.77}\text{Al}_{0.23}$, noté Zn23Al, a été synthétisé par atomisation gazeuse par la société Umicore. Peu d'informations sont disponibles sur la pureté des matériaux utilisés et les conditions de synthèse.

1.2 Broyage réactif de haute énergie (ou broyage mécanique)

1.2.1 Principe général

Le broyage réactif de haute énergie est un procédé dans lequel un matériau, en général sous forme de poudre, est sollicité mécaniquement par des collisions entre des billes en mouvement. Ces chocs provoquent aplatissements, fractures et soudures des particules. Dans le cas où les particules réagissent ensemble pour former de nouvelles phases, on parle de mécanosynthèse. Le broyage mécanique permet la diminution de la taille des particules et/ou l'obtention de nanostructures particulières sans réactivité entre les poudres élémentaires.

Le broyage mécanique s'effectue habituellement sous atmosphère contrôlée (typiquement sous argon). Il existe différents types de broyeurs : attriteur, vibrant, planétaire... Ils comportent tous une ou plusieurs jarres dans lesquelles se trouvent des billes qui vont être mises en mouvement par un mécanisme extérieur à la jarre. Par exemple, un broyeur planétaire est constitué de satellites (les jarres) fixés sur un plateau rotatif; le disque tourne dans une direction à une vitesse Ω , tandis que les jarres tournent dans la direction opposée à une vitesse ω (Figure 2-1 gauche).

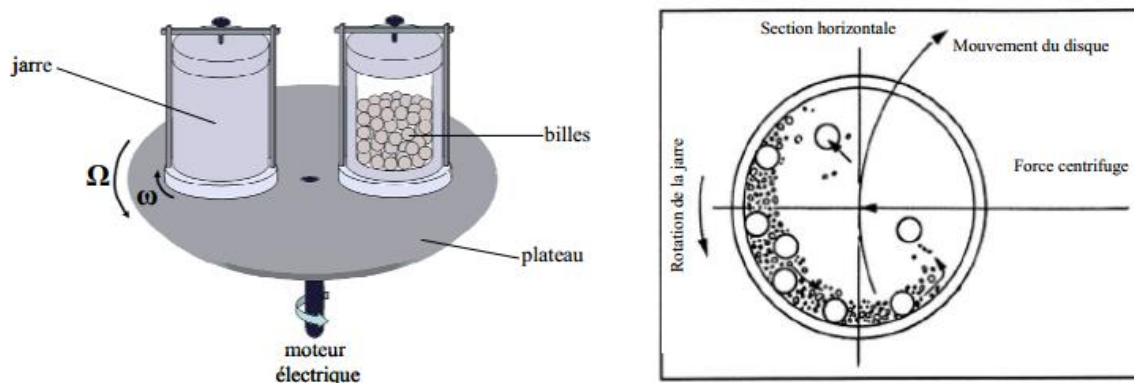


Figure 2-1 : Schéma d'un broyeur planétaire et action des billes pendant le broyage [1].

Comme les sens de rotation du disque et des jarres sont opposés, les forces centrifuges vont agir dans des directions opposées ; la rotation de la jarre fait tourner les billes contre la paroi (effet de friction sur la poudre) alors que la rotation du plateau provoque une force résultante faisant voler les billes à travers la jarre (effet d'impact sur la poudre) [2] (Figure 2-1 droite).

Plusieurs paramètres permettent de contrôler la morphologie, la microstructure ou la cristallinité du matériau synthétisé :

- Le type de broyeur : chaque broyeur va permettre d'accéder à des énergies de broyage différentes. Par exemple, l'attriteur est le broyeur le moins énergétique de par la vitesse réduite des billes.
- La vitesse de broyage : Elle permet de contrôler plus finement l'énergie dispensée lors du broyage. Elle permet aussi de choisir le type de mécanisme de broyage en fonction de la vitesse relative entre le plateau et les jarres. La majorité des broyeurs travaille à une vitesse relative $\omega/\Omega = -2$ qui favorise les effets d'impacts. Ce mode a été utilisé dans notre étude.
- Le rapport masse de billes/masse de poudre : Si le volume libre dans la jarre est suffisant, plus il y a de billes plus il y a de chocs qui se produisent et augmentent l'énergie de broyage.
- Le taux de remplissage de la jarre : Un remplissage trop faible ou trop grand diminue l'efficacité du processus. Typiquement un remplissage de la moitié du volume de la jarre est réalisé.
- La taille des billes : L'énergie de broyage peut être augmentée avec l'utilisation de billes plus grandes. Un mélange de différentes tailles de billes est aussi parfois utilisé pour diminuer l'agglomération de la poudre.
- L'atmosphère au sein de la jarre : Elle peut avoir une influence sur le produit final. En général des gaz inertes sont utilisés (Ar ou He) mais un gaz réactif tel que l'hydrogène peut aussi être introduit dans la jarre pour la synthèse d'hydrures, on parle alors de broyage réactif.
- La nature des billes et de la jarre : La dureté du matériau peut avoir une influence sur l'efficacité du broyage.
- Le temps de broyage : temps nécessaire pour obtenir la structure désirée, il dépend de tous les paramètres cités précédemment.
- La température : elle va aussi dépendre des conditions susnommées. Des conditions énergétiques provoqueront un échauffement local important au sein de la jarre. La température a une influence sur la cristallinité obtenue en fin de broyage ; de fortes

températures auront tendance à favoriser la diffusion des atomes et la réorganisation des défauts. Le matériau obtenu sera donc plus cristallin qu'avec des températures plus basses.

La différence de résilience entre les poudres broyées ensemble est aussi un paramètre clé dans la compréhension des phénomènes de broyage, plusieurs systèmes ont été étudiés [2,3] :

- Système ductile-ductile : En début de broyage les particules s'aplatissent pour former des plaquettes qui sont un mélange des deux poudres. Avec l'augmentation du temps de broyage, des dislocations vont apparaître en grand nombre et fragiliser les particules. Elles vont alors être fragmentées en particules plus petites. Ce système est souvent utilisé dans le cadre de la mécanosynthèse.
- Système ductile-fragile : Comme dans le système précédent le matériau ductile est laminé en début de broyage pour former des plaquettes pendant que le matériau fragile est fractionné en plus petites particules. Les particules fragiles sont alors incorporées dans les lamelles ductiles. Avec un broyage plus long les lamelles peuvent être fractionnées pour obtenir une matrice de faible taille contenant le matériau fragile.
- Système fragile-fragile : Intuitivement ce type de système devrait être caractérisé par un fractionnement des particules des deux poudres en présence. En réalité sous l'influence de la température (approche de la température de transition fragile-ductile d'une des poudres) et de la diminution de la taille des particules, le matériau le moins fragile peut se comporter comme un matériau ductile. Le processus a alors lieu comme pour les systèmes ductiles-fragiles.

1.2.2 Protocole de synthèse

Les différentes poudres sont introduites avec des billes de 7 mm de diamètre en acier inoxydable dans une jarre de broyage en acier trempé d'un volume de 80 ml. Le rapport massique entre les billes et la poudre est de 5 pour 1. La jarre est remplie et fermée en boîte à gants pour se placer en atmosphère d'argon. Le broyeur utilisé est planétaire de type Pulverisette 7 premium line de la marque Fritsch. La vitesse de rotation du plateau Ω est de 600 tr.min⁻¹. La durée totale de broyage est de 20h dans ce manuscrit, sauf indication contraire. Une pause de 20 minutes est effectuée toutes les heures pour permettre un refroidissement des jarres de broyage. Des prélèvements réguliers de quelques milligrammes de poudre sont effectués lors de ces pauses après 1h, 5h et 10h de broyage pour pouvoir étudier l'influence du temps de broyage sur la structure des poudres (Figure 2-2).

La poudre broyée est réduite dans un mortier en agate puis tamisée à une taille $< 125\mu\text{m}$. Enfin une mise à l'air lente est réalisée pour passiver le matériau et permettre son utilisation dans de l'eau lors de la mise en forme des électrodes.

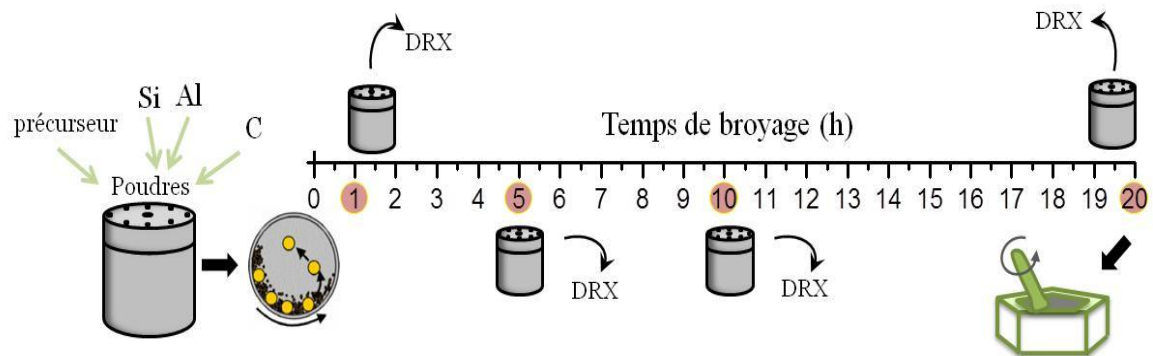


Figure 2-2 : Les différentes étapes du broyage mécanique des composites.

2 Caractérisations structurales

2.1 Diffraction des rayons X sur poudres

2.1.1 Principe général

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) est une technique non destructive permettant de déterminer les phases cristallines d'un matériau et leurs structures. Dans cette étude, les analyses par diffraction ont été effectuées exclusivement sur poudre.

Lorsqu'un échantillon est irradié par un faisceau de rayons X monochromatique, de longueur d'onde λ , une partie du faisceau est diffusée par les atomes de la cible et réémise sous forme d'un rayonnement X de la même longueur d'onde. Ces rayons X diffusés interfèrent entre eux. Pour que ce rayonnement soit observable, il faut que les rayonnements diffusés soient en phases (interférence constructive) : la différence de distance parcourue entre les faisceaux diffractés par différents plans atomiques doit être un multiple de la longueur d'onde λ . Cette condition de diffraction, illustrée en Figure 2-3, est connue sous le nom de loi de Bragg qui s'exprime selon l'Équation 2.1.

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad \text{Équation 2.1}$$

avec	d	la distance entre deux plans réticulaires consécutifs (Å)
	θ	l'angle entre les rayons X incidents ou diffractés et le plan réticulaire (°)
	n	nombre entier appelé ordre de réflexion
	λ	la longueur d'onde des rayons X (Å)

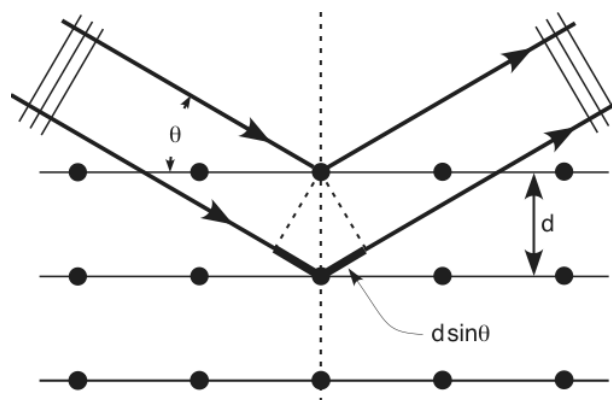


Figure 2-3 : Illustration de la loi de Bragg.

D'après cette loi, il n'y aura diffraction des rayons X que pour des angles incidents θ déterminés. Ces angles sont dépendants de la structure du matériau analysé et de la distance entre les plans réticulaires.

2.1.2 Analyse des diffractogrammes

2.1.2.1 Indexation des pics

Les diagrammes obtenus par diffraction des rayons X donnent l'intensité mesurée par le détecteur de rayonnement X en fonction de la position angulaire 2θ . Les angles et l'intensité des pics sont caractéristiques des réseaux cristallins des matériaux analysés. Pour identifier les phases présentes, les diagrammes expérimentaux sont comparés à la base de données PDF2 éditée par l'ICDD (International Center for Diffraction Data). Le logiciel Eva Diffract.suite a été utilisé dans cette étude pour indexer les pics présents sur le diffractogramme.

2.1.2.2 Affinement par la méthode Rietveld

Un ajustement par la méthode Rietveld [4] est ensuite effectué pour déterminer les paramètres de maille, la taille de cristallite et les positions et occupations atomiques des phases en présence ainsi que leurs pourcentages massiques. Cette analyse est réalisée à l'aide du logiciel Fullprof [5]. Dans la méthode de Rietveld, un diagramme théorique est produit à partir d'un modèle structural et il est comparé au diagramme expérimental. Le modèle théorique est affiné en faisant varier les paramètres cristallins des phases en les ajustant par la méthode des moindres carrés (minimisation de l'Équation 2.2) pour que le diagramme calculé se rapproche au mieux du diagramme expérimental.

$$M = \sum_i \omega_i (y_{i\text{ obs}} - y_{i\text{ calc}})^2 \quad \text{Équation 2.2}$$

avec ω_i une pondération donnée par l'inverse de l'intensité calculée $1/(y_{i\text{ calc}})$
 $y_{i\text{ calc}}$ l'intensité calculée au point i du diffractogramme
 $y_{i\text{ obs}}$ l'intensité observée au point i du diffractogramme

L'intensité calculée au point i ($y_{i\text{ calc}}$) est obtenue en additionnant les contributions des réflexions de Bragg et du fond continu selon l'Équation 2.3.

$$y_{i\text{ calc}} = y_{bi} + \sum_{\Phi} S_{\Phi} \sum_k j_{\Phi k} \cdot Lp_{\Phi k} \cdot |F_{\Phi k}|^2 \cdot \Omega_{i\Phi k} \quad \text{Équation 2.3}$$

avec y_{bi} la contribution du fond continu
 Φ chacune des différentes phases
 S_{Φ} le facteur d'échelle de la phase Φ

k	chacune des réflexions
$j_{\phi k}$	la multiplicité de la réflexion k
$Lp_{\phi k}$	le facteur de Lorentz-Polarisation.
$F_{\phi k}$	le facteur de structure de la réflexion. Il dépend du facteur de diffusion atomique, de la position des sites, leur taux d'occupation et les facteurs d'agitation thermique
$\Omega_{i\phi k}$	la fonction de profil qui décrit la forme du pic k en fonction de l'angle Θ_k

Dans cette étude, nous avons utilisé la fonction pseudo Voigt de Thomson-Cox-Hastings (TCH) comme fonction de profil. Elle est une combinaison linéaire d'une fonction gaussienne et d'une fonction lorentzienne [6]:

$$\Omega = \eta L + (1 - \eta) G \quad \text{Équation 2.4}$$

avec	η	le facteur de mélange
	L	la composante lorentzienne
	G	la composante gaussienne

Dans cette expression, L et G dépendent des largeurs à mi-hauteur H_L et H_G . La loi de Caglioti modifiée est utilisée dans la fonction TCH pour calculer les largeurs à mi-hauteur gaussienne et lorentzienne (Équation 2.5 et Équation 2.6).

$$H_G^2 = U \cdot \tan^2 \theta + V \cdot \tan \theta + W + \frac{Z}{\cos^2 \theta} \quad \text{Équation 2.5}$$

$$H_L = X \cdot \tan \theta + \frac{Y}{\cos \theta} \quad \text{Équation 2.6}$$

Avec U, V, W, X, Y, Z des paramètres qui peuvent être affinés dans la fonction TCH. Ils dépendent tous de l'instrument utilisé mais aussi de la taille des cristallites (Y, Z) et des micro-contraintes provoquées par des distorsions au sein des cristallites (essentiellement X mais aussi U).

La méthode de Williamson-Hall permet de calculer ces deux paramètres manuellement en utilisant les largeurs intégrales à mi-hauteur en supposant que toutes les contributions ont un caractère lorentzien [6,7]. Dans cette méthode, la largeur à mi-hauteur instrumentale et celle due à l'échantillon sont séparées selon l'Équation 2.7.

$$\beta = [\beta_{obs} - \beta_{inst}] \quad \text{Équation 2.7}$$

avec	β	la largeur intégrale à mi-hauteur due à l'échantillon
------	---------	---

β_{obs} la largeur intégrale à mi-hauteur mesurée
 β_{inst} la largeur intégrale à mi-hauteur due à l'instrument

β_{inst} peut être mesuré à l'aide de standards de référence très bien cristallisés (pour s'affranchir des effets de taille de cristallites et de micro-contraintes) tels que le composé LaB₆.

La composante de largeur à mi-hauteur de l'échantillon due à la taille des cristallites est donnée par formule de Debye-Scherrer (Équation 2.8).

$$\beta_D = \frac{K \cdot \lambda}{D \cdot \cos(\theta)} \quad \text{Équation 2.8}$$

avec β_D la largeur intégrale à mi-hauteur due à la taille des cristallites
 K une constante de valeur 0,9
 λ la longueur d'onde des rayons X (Å)
 D la taille des cristallites (Å)
 θ l'angle de diffraction (°)

La composante de largeur à mi-hauteur de l'échantillon due aux micro-contraintes est donnée par l'Équation 2.9.

$$\beta_\varepsilon = 4 \times \varepsilon \cdot \tan(\theta) \quad \text{Équation 2.9}$$

avec β_ε la largeur à mi-hauteur due aux micro-contraintes
 ε les micro-contraintes (%)
 θ l'angle de diffraction (°)

En supposant que β_t et β_ε sont indépendants l'un de l'autre, la largeur à mi-hauteur due à l'échantillon est donnée par Équation 2.10.

$$\beta = \beta_D + \beta_\varepsilon = \frac{K \cdot \lambda}{D \cdot \cos(\theta)} + 4 \times \varepsilon \cdot \tan(\theta) \quad \text{Équation 2.10}$$

Le réagencement de cette équation donne :

$$\frac{\beta \cdot \cos(\theta)}{\lambda} = \frac{K}{D} + 2 \times \varepsilon \frac{\sin(\theta)}{\lambda} \quad \text{Équation 2.11}$$

A partir du tracé de la droite $\frac{\beta \cdot \cos(\theta)}{\lambda}$ en fonction de $\frac{\sin(\theta)}{\lambda}$, il est possible de calculer la contrainte grâce à la pente de cette droite ($4 \times \varepsilon$) et la taille des cristallites en prenant l'ordonnée à l'origine ($\frac{K}{D}$).

Dans ce travail, l'étude de la microstructure a été faite à l'aide du programme Fullprof qui permet de réaliser ces calculs de manière automatisée. Les paramètres instrumentaux déterminés à partir d'un échantillon standard LaB₆ sont rentrés dans un fichier annexe qui permet au logiciel de calculer les contributions instrumentales à la largeur à mi-hauteur gaussienne et lorentzienne $H_{ins,G}$ et $H_{ins,L}$. Les paramètres liés à la taille des cristallites et aux micro-contraintes peuvent alors être affinés à l'aide des équations 2.12 et 2.13.

$$H_G^2 = H_{ins,G}^2 + U_\varepsilon \cdot \tan^2 \theta + \frac{Z_D}{\cos^2 \theta} \quad \text{Équation 2.12}$$

$$H_L = H_{ins,L} + X_\varepsilon \cdot \tan \theta + \frac{Y_D}{\cos \theta} \quad \text{Équation 2.13}$$

avec	U_ε	paramètre gaussien lié aux micro-contraintes
	X_ε	paramètre lorentzien lié aux micro-contraintes
	Z_D	paramètre gaussien lié à la taille des cristallites
	Y_D	paramètre lorentzien lié à la taille des cristallites

A partir de ces paramètres, différentes contributions à la largeur à mi-hauteur peuvent être définies :

- La contribution gaussienne à la taille des cristallites :

$$H_{D,G}^2 = \frac{Z_D}{\cos^2 \theta} \quad \text{Équation 2.14}$$

- La contribution lorentzienne à la taille des cristallites :

$$H_{D,L} = \frac{Y_D}{\cos \theta} \quad \text{Équation 2.15}$$

- La contribution gaussienne aux micro-contraintes :

$$H_{\varepsilon,G} = \sqrt{U_\varepsilon} \cdot \tan \theta \quad \text{Équation 2.16}$$

- La contribution lorentzienne aux micro-contraintes :

$$H_{\varepsilon,L} = X_{\varepsilon} \cdot \tan \theta \quad \text{Équation 2.17}$$

Dans le cas général, où on ne néglige aucune contribution, les paramètres H_D , H_{ε} , η_D et η_{ε} sont calculés à l'aide de formules empiriques combinant les différentes contributions [6].

La formule de l'Équation 2.18 permet alors de relier la largeur intégrale β à la largeur à mi-hauteur H .

$$\beta = \frac{\pi H/2}{\eta + (1 - \eta)\sqrt{\pi \ln 2}} \quad \text{Équation 2.18}$$

La valeur de la contribution des cristallites d'un côté et des micro-contraintes de l'autre est calculée afin d'obtenir les paramètres β_D et β_{ε} . L'Équation 2.8 permet alors de trouver la valeur de la taille moyenne des cristallites et l'Équation 2.9 celle des micro-contraintes.

L'affinement de ces paramètres peut être délicat en fonction de la qualité du diffractogramme, de la largeur des pics ou du nombre de phases en présence. En conséquence, les valeurs obtenues ne doivent pas être prises de manière absolue mais comparativement à d'autres échantillons ayant été affinés de la même façon. Dans ce manuscrit, nous avons, quand cela était possible, affiné les paramètres X et Y en nous plaçant alors dans l'hypothèse de la méthode Williamson-Hall (contributions uniquement lorentzienne). Quoi qu'il en soit, les valeurs de taille de cristallites comparées dans ce manuscrit ont été obtenues en utilisant des méthodes similaires.

La qualité des ajustements par la méthode Rietveld est quantifiée par l'intermédiaire de plusieurs paramètres : R_{wp} , R_{Bragg} , R_{Bragg} ou χ^2 [6].

R_{wp} est le résidu pondéré pour l'ensemble du diffractogramme. Il représente la différence entre le diagramme expérimental et le diagramme simulé. Il est très influencé par le bruit de fond (pour être pertinent il nécessite un rapport pic/fond élevé).

$$R_{wp} = 100 \times \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{obs,i} - y_{calc,i})^2}{\sum_i w_i (y_{obs,i})^2}} \quad \text{Équation 2.19}$$

R_{Bragg} est le résidu associé aux réflexions de Bragg. Il est calculé pour chaque phase à partir des intensités intégrées pour chaque réflexion k.

$$R_{Bragg} = 100 \times \frac{\sum_k |I_{obs,k} - I_{calc,k}|}{\sum_i |I_{obs,k}|} \quad \text{Équation 2.20}$$

R_{exp} est le résidu attendu en l'absence d'erreurs systématiques. C'est le résidu minimum attendu. Dans le cas idéal R_{wp} devrait tendre vers sa valeur

$$R_{exp} = 100 \times \frac{N - P + C}{\sum_i w_i (y_{obs,i})^2} \quad \text{Équation 2.21}$$

avec	$N - P + C$	le nombre de degrés de liberté du système
	N	le nombre de points de relevé
	P	le nombre de paramètres affinés
	C	le nombre de contraintes entre ces paramètres

χ^2 est le test statistique de l'affinement, il doit tendre vers 1.

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} = \frac{M}{N - P + C} \quad \text{Équation 2.22}$$

avec M la fonction à minimiser

En pratique, l'ajustement n'est jamais parfait et les valeurs de χ^2 sont supérieures à 1.

2.1.3 Préparation des échantillons et instrumentation

Dans ce manuscrit, les appareils utilisés sont des diffractomètres de géométrie Bragg-Brentano de configuration « θ - θ » ("thêta-thêta"). Dans cette géométrie, l'échantillon se présente comme une plaquette solide ou un porte échantillon rempli de poudre avec un niveau plan et à une hauteur fixe. Dans la configuration dite « θ - θ », l'échantillon est horizontal et immobile, le tube et le détecteur de rayons X bougent symétriquement (Figure 2-4).

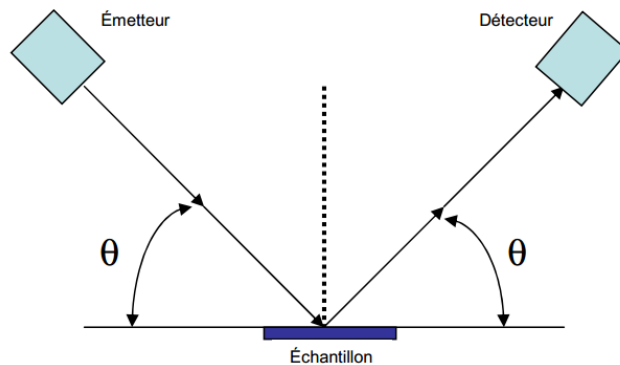


Figure 2-4 : Géométrie Bragg-Brentano en configuration θ - θ .

Deux diffractomètres différents ont été utilisés dans ce travail :

- Pour les composés intermétalliques : D8 Advance design DaVinci de la marque Bruker, radiation CuK_α ($\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 1,54051 \text{ \AA}$, $\lambda_{\text{K}\alpha 2} = 1,54433 \text{ \AA}$). Il est équipé d'un détecteur rapide Lynxeye.
- Pour les composites : D8 Advance de la marque Bruker, radiation CuK_α ($\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 1,54051 \text{ \AA}$, $\lambda_{\text{K}\alpha 2} = 1,54433 \text{ \AA}$). Il est équipé d'un détecteur rapide Vantec et d'une chambre chauffante Anton Paar (htk16).

2.1.4 Données de la littérature

Les données structurales du Tableau 2-3 ont été utilisées comme modèles de départ pour les analyses Rietveld.

Tableau 2-3: Données structurales des phases étudiées dans ce manuscrit

Phase	Groupe d'espace	Paramètres de maille (Å ou °)	Nature et Position atomique	x	y	z	Taux occupation	Littérature
$\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$	$C2/m$	$a = 12,3988(2)$	$\text{Ni}1 - 2a$	0	0	0	1	[8]
		$b = 4,069(6)$	$\text{Ni}2 - 2a$	0	0	1/2	0,39	
		$c = 5,210(7)$	$\text{Ni}3 - 4i$	0,21259	0	0,3387	1	
		$\beta(^{\circ}) = 104,06(2)$	$\text{Sn}1 - 4i$	0,42633	0	0,69266	1	
			$\text{Sn}2 - 4i$	0,17480	0	0,81794	1	
$\text{Ni}_{3,02}\text{Sn}_4$	$C2/m$	$a = 12,2376$	$\text{Ni}1 - 2a$	0	0	0	1	[9]
		$b = 4,0625$	$\text{Ni}2 - 2a$	0	0	1/2	0,02	
		$c = 5,2197$	$\text{Ni}2 - 4i$	0,2147	0	0,3369	1	
		$\beta(^{\circ}) = 104,98$	$\text{Sn}1 - 4i$	0,4286	0	0,6864	1	
			$\text{Sn}2 - 4i$	0,1718	0	0,8123	1	
Si	$Fd\bar{3}m$	$a = 5,4309$	$\text{Si} - 8a$	0	0	0	1	[10]
$\beta\text{-Sn}$	$I4_1/amd$	$a = 5,8318(3)$ $c = 3,1813(2)$	$\text{Sn} - 2a$	0	0	0	1	[11]
SnO_2	$P4_2/mnm$	$a = 4,737(1)$	$\text{Sn} - 2a$	0	0	0	1	[12]
		$c = 3,185(1)$	$\text{O} - 4f$	0,307	0,307	0	1	
Al	$Fm\bar{3}m$	$a = 4,0458$	$\text{Al} - 4a$	0	0	0	1	[13]
Zn	$P6_3/mmc$	$a = 2,665(2)$	$\text{Zn} - 2c$	1/3	2/3	1/4	1	[14]
		$c = 4,947(4)$						
		$\gamma(^{\circ}) = 120$						
CoSn	$P6/mmm$	$a = 5,279(1)$	$\text{Sn}1 - 1a$	0	0	0	1	[15]
		$c = 4,259(1)$	$\text{Sn}2 - 2d$	1/3	2/3	1/2	1	
		$\gamma(^{\circ}) = 120$	$\text{Co} - 3f$	1/2	0	0	1	

Co ₃ Sn ₂	Pnma	$a = 7,085(1)$	Co1 - 4c	0,928	1/4	0,135	0,85	[16]
		$b = 5,216(1)$	Sn1 - 4c	0,599	1/4	0,653	1	
		$c = 8,194$	Sn2 - 4c	0,560	1/4	0,104	1	
			Co2 - 8d	0,231	0,018	0,120	1	
CoSn ₂	I4/mcm	$a = 6,363(3)$	Co - 4a	0	0	1/4	1	[17]
		$c = 5,456(3)$	Sn - 8h	0,1662	0,6662	0	1	
CoSi	P2 ₁ 3	$a = 4,4500(5)$	Co - 4a	0,3934	0,3934	0,3934	1	[18]
			Si - 4a	0,0935	0,0935	0,0935	1	
Cu ₆ Sn ₅	P6 ₃ /mmc	$a = 4,192(2)$	Cu1 - 2a	0	0	0	1	[19]
		$c = 5,037(2)$	Sn - 2c	1/3	2/3	1/4	1	
		$\gamma(^{\circ}) = 120$	Cu2 - 2d	1/3	2/3	3/4	0,17	
C graphite	P6 ₃ /mmc	$a = 2,464(2)$	C1 - 2b	0	0	1/4	1	[20]
		$c = 6,711(4)$	C2 - 2c	1/3	2/3	1/4	1	
		$\gamma(^{\circ}) = 120$						

2.2 Microscope électronique à balayage

2.2.1 Principe général [21]

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique permettant l'observation de la surface et de la morphologie de matériaux. Elle repose sur la détection de radiations émises par le matériau sous l'impact d'un fin faisceau d'électrons qui balaye la surface observée. Les principales radiations utilisées dans un MEB sont représentées en Figure 2-5

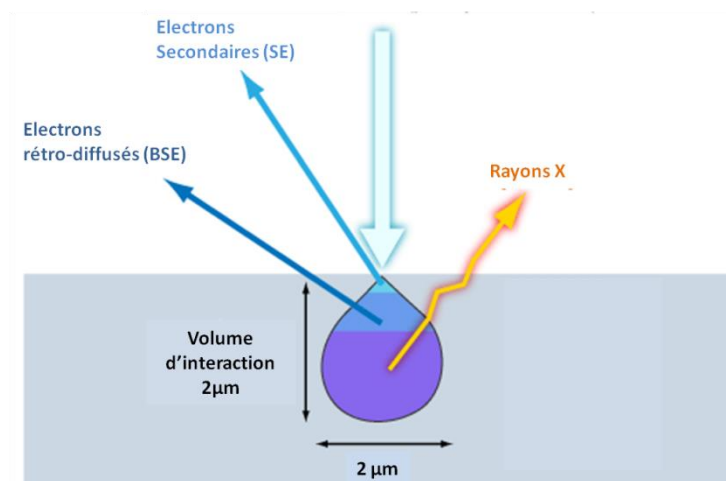


Figure 2-5 : Les principales interactions électrons-matière utilisées dans un MEB [22]

Une des émissions les plus utilisées dans le cadre de la microscopie électronique à balayage est l'émission d'électrons secondaires (secondary electrons ou SE). Ces électrons sont issus de l'interaction inélastique entre les atomes de l'échantillon et les électrons primaires issus

du faisceau. Ils sont de faible énergie. Par conséquent, seuls ceux qui sont émis près de la surface ont assez d'énergie pour s'échapper et être détectés. Ils proviennent donc d'une épaisseur de quelques nanomètres dans le matériau et sont très sensibles aux irrégularités de surface et donc à la topographie. Ce rayonnement est donc essentiellement utilisé pour observer la morphologie des échantillons.

Les électrons rétrodiffusés (back-scattered electrons ou BSE en anglais) sont émis lorsque les électrons primaires interagissent avec les noyaux des atomes de l'échantillon de façon quasi élastique. Ces électrons sont réémis dans une direction proche de leur direction d'origine avec une faible perte d'énergie. En raison de leur énergie importante, ces électrons proviennent d'une profondeur allant de 0,1 à 2 μm selon les matériaux. Lorsque les atomes de la cible sont lourds, la probabilité d'émettre des électrons rétrodiffusés est plus importante qu'avec des atomes légers ; le contraste à l'image des éléments lourds est plus clair que les éléments légers. Ce rayonnement permet donc d'observer les contrastes chimiques au sein de l'échantillon.

L'analyse dispersive en énergie (Energy-dispersive X-ray spectroscopy ou EDX) est un outil complémentaire de la microscopie électronique à balayage. Elle permet de déterminer la composition d'un échantillon en mesurant l'émission de rayon X caractéristique de chaque élément. Lorsque des collisions inélastiques se produisent entre le faisceau incident et des électrons d'un niveau de cœur de l'échantillon, ces électrons sont susceptibles d'être ionisés créant ainsi une lacune électronique. La transition électronique d'un électron de niveau plus externe vers la lacune provoque l'émission d'un photon X. L'énergie de ce photon dépend de la nature de l'atome ionisé et permet donc de déterminer la composition atomique relative de l'échantillon analysé. La résolution spatiale de cette technique est de l'ordre du micromètre et l'erreur d'environ 1 %.

Le MEB utilisé dans le cadre de cette thèse est de type SEM-FEG MERLIN de la marque Zeiss.

2.2.2 Préparation des échantillons

Les échantillons de cette étude étant majoritairement sous forme de poudres, deux méthodes de préparation ont été utilisées pour la microscopie à balayage :

2.2.2.1 Préparation pour observation morphologique

La première méthode permet d'observer la morphologie des poudres et de déterminer leur granulométrie. Après concassage et tamisage, la poudre est déposée sur un scotch carbone collé sur les porte-échantillons de MEB. Après soufflage pour enlever l'excès de poudre, l'échantillon est directement observé. Un exemple de ce type d'observation est donné dans la Figure 2-6.

Cette image met aussi en évidence l'intérêt de l'imagerie en mode BSE (image B) pour identifier la présence des phases différentes ; en effet il y a un contraste très important entre les particules de silicium et de graphite et celle de $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$.

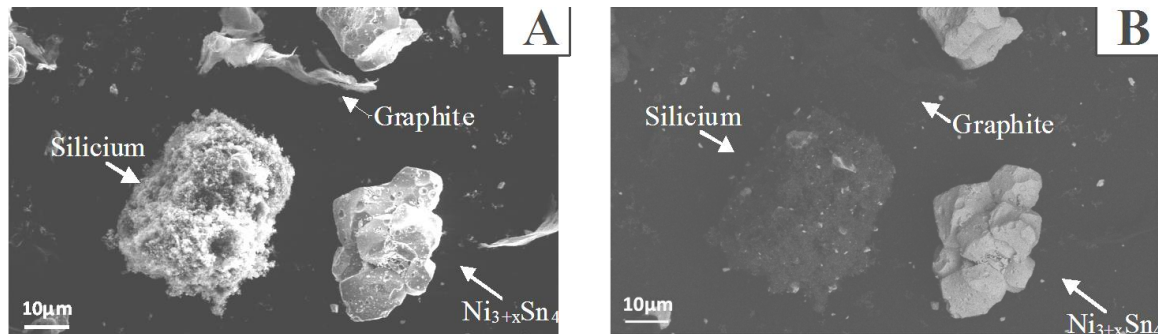


Figure 2-6 : Composite avant broyage observé au MEB en (A) électrons secondaires et (B) électrons rétrodiffusés.

2.2.2.2 Préparation pour observation en coupe.

L'objectif est ici d'observer la microstructure à l'intérieur des grains de poudres. Cette préparation se fait en plusieurs étapes qui sont illustrées dans la Figure 2-7.

La première étape consiste à couler un mélange de poudre et de résine epoxy dans un tube en plastique (par exemple un tube de centrifugation) (Etape 1). Après séchage, l'échantillon enrobé est sorti du tube et coupé de manière longitudinale (pour avoir accès à la poudre qui peut sédimenter au fond de la résine) à l'aide d'une scie de bijoutier (Etape 2). La coupe est ensuite enrobée dans un porte échantillon permettant le polissage de la surface (Etape 3). Après métallisation (nécessaire à cause de la résine epoxy) au platine et palladium, l'échantillon peut être observé au microscope électronique à balayage.

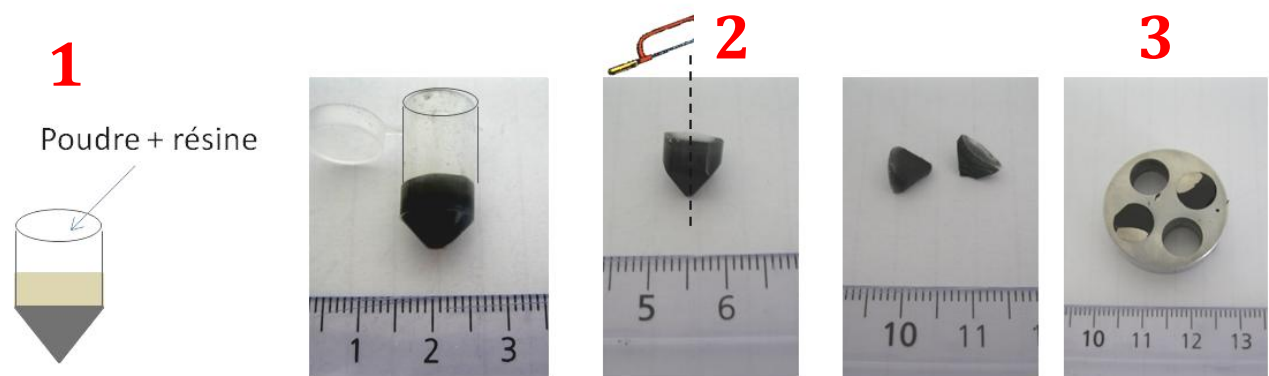


Figure 2-7 : Préparation des échantillons pour l'observation au MEB en coupe

2.3 Microsonde de Castaing

2.3.1 Principe général

La microsonde de Castaing (EPMA pour electron probe microanalyser en anglais) est une méthode d'analyse élémentaire. Elle consiste à bombarder un échantillon avec des électrons et à analyser le spectre des rayons X émis par l'échantillon sous cette sollicitation. Cette technologie repose sur le même principe que l'analyse dispersive en énergie du MEB en étant plus précise. Cette précision est obtenue grâce à la présence de spectromètres à dispersion de longueur d'onde (WDS en anglais pour Wave length Dispersion Spectrometer) au lieu d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) pour le MEB. Là où l'EDS va produire un spectre unique contenant toutes les énergies simultanément détectées, le WDS va isoler les émissions de rayons X des longueurs d'ondes caractéristiques des éléments recherchés à l'aide d'un monocristal. Lorsque pour un rayonnement de longueur d'onde λ , le cristal se trouve en position de Bragg, ce rayonnement est diffracté vers le compteur. Le placement du monocristal dans le bon angle permet ainsi de mesurer les rayonnements issus d'un seul élément. La quantification des autres éléments est obtenue en changeant la position du cristal. L'analyse quantitative est obtenue en comparant l'intensité du signal mesurée pour chaque élément à des standards. La résolution spatiale sur ce genre de mesure est de l'ordre du micromètre.

2.3.2 Préparation des échantillons

Cette mesure nécessite une surface plane. Une partie de l'échantillon est enrobée soit dans la résine époxy, soit dans l'alliage de Wood. L'échantillon est alors poli sur du papier abrasif de granulométrie décroissante. La finition est réalisée avec un drap recouvert de pâte diamantée de granulométrie 3 μm puis $\frac{1}{4}$ μm lubrifié à l'éthanol.

2.4 Microscope électronique à transmission (MET)

2.4.1 Principe général

Comme son nom l'indique, le principe de la microscopie électronique à transmission est l'étude du comportement des électrons lorsqu'ils sont transmis à travers un matériau mince (<200 nm). De par leur très faible longueur d'onde, les électrons permettent l'observation de la structure interne d'un matériau à une résolution atomique (résolution 1 million de fois meilleure qu'un microscope optique). Cette technique permet donc l'observation de la taille de particules nanométriques, de leur forme, de leur morphologie ainsi que leur composition. En mode haute résolution, un MET permet la détermination de la structure cristallographique des phases de l'échantillon.

Dans ce manuscrit, plusieurs modes d'acquisition des images ont été utilisés :

- Champ clair (BF pour Bright Field en anglais): Les faisceaux transmis sont utilisés ici pour former l'image. Le contraste dépend du numéro atomique (Z) des constituants de l'échantillon. En effet, lorsque les électrons traversent l'échantillon, ils peuvent subir des chocs et être déviés par les atomes du matériau. Dans ce cas ils peuvent ne pas être détectés. La probabilité pour un électron d'être dévié en subissant un choc élastique augmente avec le numéro atomique des phases de l'échantillon (et avec l'épaisseur de l'échantillon). Ainsi, les éléments légers apparaissent plus clairs (un nombre important d'électron est transmis) et les éléments lourds apparaissent plus sombres. De la même manière, les zones épaisses ressortent sombres à l'image et les zones fines claires.
- L'analyse dispersive en énergie (EDX en anglais) : Elle repose sur le même principe que dans le cas du MEB. Elle permet l'analyse quantitative ou semi-quantitative des éléments de l'échantillon. Grâce à la résolution spatiale de quelques nanomètres du MET, il est possible de réaliser des cartographies élémentaires en balayant la zone concernée avec le faisceau d'électrons (STEM pour Scanning Transmission Electron Microscopy).
- Haute résolution ou résolution atomique (HR pour High Resolution) : Ce mode permet l'observation de l'arrangement atomique de la matière. Certains électrons sont déviés (diffractés), d'autres sont transmis en ligne directe. Si l'on fait interférer un faisceau transmis en ligne directe avec un faisceau diffracté, on obtient une figure d'interférence. Cela permet d'identifier l'arrangement cristallin, les défauts, les lacunes ou les dislocations.

Dans cette étude les échantillons ont été analysés avec un microscope Tecnai F20 équipé d'un canon à émission de champ (FEG), d'un dispositif de balayage (STEM), d'un détecteur EDX.

2.4.2 Préparation des échantillons

Deux types de préparation ont été utilisés. Le premier consiste à mélanger de façon homogène la poudre à analyser avec de la poudre de cuivre. Le mélange est laminé à température ambiante entre deux plaques métalliques jusqu'à l'obtention d'une fine feuille. Des pastilles de 3 mm de diamètre découpées dans cette feuille sont ensuite amincies à l'aide d'un amincisseur ionique. L'observation au MET se fait sur les bords des trous créés par l'amincisseur. Dans le deuxième type de préparation, les particules à observer sont collées à une grille de cuivre contenant des fibres de carbone.

3 Caractérisations électrochimiques

3.1 Préparation des électrodes

La première étape pour faire des électrodes est la préparation d'une encre qui sera ensuite enduite sur un collecteur de courant en cuivre. L'encre est composée d'un mélange de 55 %_m de matériau composite à étudier, 25 %_m de noir de carbone et 20 %_m de liant CMC (Carboxyméthyl cellulose) dans une solution aqueuse. Une suspension de carbone est d'abord préparée en mélangeant 5 %_m de noir de carbone dans de l'eau distillée à l'aide d'un disperseur Ultra-Turrax. L'ensemble des constituants est ensuite mélangé à la pâle d'agitation dans cette suspension en carbone. Le noir de carbone améliore la conductivité et le liant polymère assure la tenue mécanique de l'encre sur le collecteur de courant en cuivre.

L'encre est ensuite enduite sur une feuille de cuivre à l'aide d'une règle à enduction et séchée à l'air ambiant. L'épaisseur d'enduction est calculée pour avoir un grammage de 2 mg/cm² d'encre après séchage. Des rondelles d'électrodes et de séparateurs sont découpées à l'aide d'emporte-pièces à des diamètres donnés dans le Tableau 2-4. Deux types de séparateurs différents sont utilisés : un feutre de polypropylène de la marque Villedon qui sert de réservoir à électrolyte et une membrane microporeuse de polypropylène Cellgard qui protège les électrodes des courts-circuits et de la propagation d'éventuelles dendrites de lithium. Les électrodes sont séchées en Buchi à 120°C et les séparateurs sont séchés en étuve à 60°C pendant une nuit. Pour avoir accès à la masse précise de matériau sur chaque électrode, des blancs de cuivre sont réalisés en enlevant la matière des rondelles de cuivre après découpage.

Le montage des piles de type bouton est réalisé en atmosphère d'argon en boîte à gant. Les cellules utilisées sont de type CR2032 (20mm de diamètre et 3,2mm d'épaisseur). Du lithium métal est utilisé comme contre-électrode. Certains tests de cette étude ont été effectués en cellule Swagelok (Figure 2-9)

Tableau 2-4: Diamètres des éléments de piles bouton.

Type de cellule	Electrode	Séparateurs	Lithium
Bouton	14 mm	16 mm	15 mm
Swagelok	9 mm	10 mm	9 mm

Les séparateurs sont imbibés d'électrolyte : sel de LiPF_6 dissous dans une solution organique de carbonate éthylène (EC), carbonate de polypropylène (PC) et diméthyle carbonate (DMC) (1:1:3 en volume). Le montage est ensuite réalisé selon le schéma de la Figure 2-8.

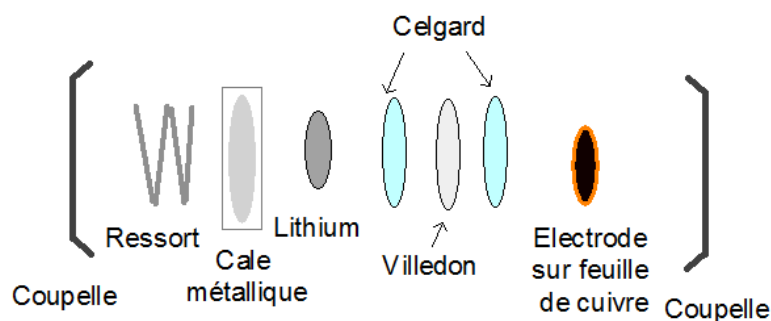


Figure 2-8 : Schéma éclaté d'une pile bouton

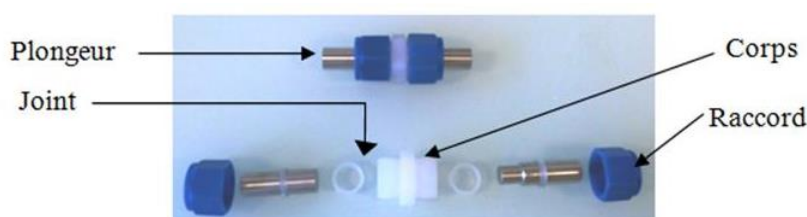


Figure 2-9 : Cellule Swagelok

3.2 Le cyclage galvanostatique

Des tests galvano-statiques ont été effectués sur tous les matériaux utilisés à l'aide d'un Potentiostat VMP3 Biologic. Le programme de cyclage suivant a été appliqué majoritairement :

- cycle d'activation à C/50 de 0 à 2V.
- cycle à C/20 de 0,010 à 2V : c'est un deuxième cycle d'activation dont le potentiel de coupure permet d'éviter l'électrodéposition du lithium sur l'électrode de travail.
- - 2 cycles de référence à C/20 de 0,070 à 2V.
- 20 cycles rapides : charge et décharge à C/10 de 0,07 à 2V.

Dans ce manuscrit, seuls les cycles de référence à C/20 seront présentés. Les courants appliqués sont calculés par rapport à la masse de matière active (matériau composite et noir de carbone) présente sur chaque rondelle de cuivre. Les capacités massiques données dans cette étude sont considérées en gramme de composite étudié en retranchant la capacité due au noir de carbone qui est estimée à 110 mAh.g^{-1} .

Certains tests électrochimiques ont été effectués à un régime de C/50 sur tous les cycles.

3.3 La voltamétrie cyclique

La voltamétrie cyclique est réalisée avec les paramètres suivants :

- Balayage de 1.3 à 0V
- Vitesse de 0.1 mV/s

Cette technique permet d'accéder à des informations sur la réactivité électrochimique des éléments de l'électrode ainsi qu'à des informations sur la cinétique électrochimique.

Bibliographie

- [1] F. Popa, Elaboration et étude de poudres magnétiques douces (Ni-Fe, Ni-Fe-X, Ni-Fe-X-Y) à l'état nanocristallin par broyage mécanique de haute énergie, Université Joseph Fourier, (2008), 182 p.
- [2] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, *Prog. Mater. Sci.* **46** (2001), 1–184.
- [3] C. C. Koch, J. D. Whittenberger, Mechanical milling/alloying of intermetallics, *Intermetallics* **4** (1996), 339–355.
- [4] H. M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J. Appl. Crystallogr.* **2** (1969), 65–71.
- [5] T. Roisnel, J. Rodríguez-Carvajal, WinPLOTR: A Windows Tool for Powder Diffraction Pattern Analysis, *Mater. Sci. Forum* **378-381** (2001), 118–123.
- [6] P. Gravereau, Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres, (2011), <http://cel.archives-ouvertes.fr/cel-00671294>.
- [7] V. D. Mote, Y. Purushotham, B. N. Dole, Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles, *J. Theor. Appl. Phys.* **6** (2012), 1–8.
- [8] S. Furuseth, H. Fjellvag, Structural Properties of $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$, *Acta Chem. Scand.* **A 40** (1986), 695–700.
- [9] C. Schmetterer, H. Flandorfer, K. W. Richter, et al., A new investigation of the system Ni–Sn, *Intermetallics* **15** (2007), 869–884.
- [10] W. M. Yim, R. J. Paff, Thermal expansion of AlN, sapphire, and silicon, *J. Appl. Phys.* **45** (1974), 1456–1457.
- [11] V. T. Deshpande, D. B. Sirdeshmukh, Thermal Expansion of Tetragonal Tin, *Acta Crystallogr.* **14** (1961), 355–356.
- [12] W. H. Baur, Über die Verfeinerung der Kristallstrukturbestimmung einiger Vertreter des Rutiltyps: TiO_2 , SnO_2 , GeO_2 und MgF_2 , *Acta Crystallogr.* **9** (1956), 515–520.
- [13] C. Qiu, S. M. Opalka, O. M. Løvvik, et al., Thermodynamic modeling of the Na–Al–Ti–H system and Ti dissolution in sodium alanates, *Calphad* **32** (2008), 624–636.
- [14] R. W. Lynch, H. G. Drickamer, The effect of pressure on the resistance and lattice parameters of cadmium and zinc, *J. Phys. Chem. Solids* **26** (1965), 63–68.
- [15] L. A. Panteleimonov, An Investigation of Co–Sn Alloys, *Chem. Bull.* **26** (1971), 79–80.
- [16] A. K. Helmer Fjellvåg, Structural Properties of Co_3Sn_2 , Ni_3Sn_2 and Some Ternary Derivatives, *Acta Chem. Scand.* (1986), 23–30.
- [17] E. E. Havinga, H. Damsma, P. Hokkeling, Compounds and pseudo-binary alloys with the $\text{CuAl}_2(\text{C16})$ -type structure I. Preparation and X-ray results, *J. Common Met.* **27** (1972), 169–186.
- [18] P. Demchenko, Single crystal investigation of the new phase $\text{Er}_{0.85}\text{Co}_{4.31}\text{Si}$ and of CoSi , *Chem Met Alloys* (2008), 50–53.
- [19] A. Gangulee, G. C. Das, M. B. Bever, An x-ray diffraction and calorimetric investigation of the compound Cu_6Sn_5 , *Metall. Trans.* **4** (1973), 2063–2066.
- [20] P. Trucano, R. Chen, Structure of graphite by neutron diffraction, *Nature* **258** (1975), 136–137.
- [21] J. Ruste, Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement, *Tech. Ing.* **P 865v3** (2006), 19.
- [22] Australian Learning & Teaching Council, MyScope : Training for advanced research, (2012), <http://li155-94.members.linode.com/myscope/analysis/eds/xraygeneration/>.

Chapitre 3

Influence des conditions de préparation et du rapport entre les constituants du composite

L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'influence de la composition du composite sur la structure et les performances électrochimiques. Dans une première partie, plusieurs teneurs en carbone ont été étudiées. Sera abordée, dans une deuxième partie, l'influence du rapport silicium/intermétallique.

Table des matières

1	INFLUENCE DU TAUX DE CARBONE.....	77
1.1	CARACTERISATIONS STRUCTURALES	77
1.1.1	<i>Identification et nanostructuration des phases cristallines par DRX.....</i>	<i>77</i>
1.1.2	<i>Morphologie et taille des particules.....</i>	<i>85</i>
1.1.2.1	En fonction de la teneur en carbone	85
1.1.2.2	En fonction du temps de broyage.....	87
1.1.3	<i>Distribution des phases</i>	<i>88</i>
1.1.3.1	En fonction de la teneur en carbone	88
1.1.3.2	En fonction du temps de broyage.....	92
1.2	CARACTERISATIONS ELECTROCHIMIQUES.....	94
1.2.1	<i>Influence de la teneur en carbone.....</i>	<i>94</i>
1.2.1.1	Capacité en cyclage et durée de vie	94
1.2.1.2	Réactivité des phases $Ni_{3+x}Sn_4$ et silicium	96
1.2.1.3	Réactivité des composites pendant le 1 ^{er} cycle	98
1.2.1.4	Réactivité des composites pendant le cyclage	99
1.2.2	<i>Influence du temps de broyage</i>	<i>101</i>
1.3	RECAPITULATIF	102
2	INFLUENCE DU TAUX DE SILICIUM	104
2.1	CARACTERISATIONS STRUCTURALES	104
2.1.1	<i>Identification et nanostructuration des phases cristallines par DRX.....</i>	<i>104</i>
2.1.2	<i>Morphologie et taille des particules.....</i>	<i>110</i>
2.2	CARACTERISATIONS ELECTROCHIMIQUES.....	111
2.3	RECAPITULATIF	115
3	RESUME DE CE CHAPITRE	117
	BIBLIOGRAPHIE	120

1 Influence du taux de carbone

Plusieurs composites avec différents taux de carbone ont été synthétisés et caractérisés électrochimiquement. Les différentes compositions étudiées sont données dans le Tableau 3-1.

Tableau 3-1 : Compositions des différents composites étudiés en fonction de la teneur en carbone.

Teneur en carbone* (nom du composite)	Composition massique	Composition atomique
10%	$\text{Ni}_{0,2}\text{Sn}_{0,48}\text{Si}_{0,2}\text{Al}_{0,03}\text{C}_{0,09}$	$\text{Ni}_{0,15}\text{Sn}_{0,18}\text{Si}_{0,30}\text{Al}_{0,04}\text{C}_{0,33}$
15% (<i>Teneur de référence</i>)	$\text{Ni}_{0,19}\text{Sn}_{0,46}\text{Si}_{0,19}\text{Al}_{0,03}\text{C}_{0,13}$	$\text{Ni}_{0,13}\text{Sn}_{0,15}\text{Si}_{0,26}\text{Al}_{0,04}\text{C}_{0,42}$
20%	$\text{Ni}_{0,18}\text{Sn}_{0,44}\text{Si}_{0,18}\text{Al}_{0,03}\text{C}_{0,17}$	$\text{Ni}_{0,11}\text{Sn}_{0,13}\text{Si}_{0,23}\text{Al}_{0,03}\text{C}_{0,50}$
25%	$\text{Ni}_{0,18}\text{Sn}_{0,42}\text{Si}_{0,18}\text{Al}_{0,02}\text{C}_{0,20}$	$\text{Ni}_{0,10}\text{Sn}_{0,12}\text{Si}_{0,21}\text{Al}_{0,03}\text{C}_{0,54}$

*Les teneurs en carbone correspondent aux pourcentages de carbone ajoutés aux autres constituants du composite pendant le broyage. Ils ne reflètent pas la teneur exacte en carbone du composite. Par exemple, pour obtenir un mélange dit à 10% en carbone on ajoute 600 mg de carbone à un mélange de 6 g ce qui donne une teneur massique de 9% en carbone dans le composite final.

Dans certains composites, l'influence du temps de broyage sur la microstructure a aussi été étudiée. Ces résultats seront présentés dans les pages suivantes.

1.1 Caractérisations structurales

1.1.1 Identification et nanostructuration des phases cristallines par DRX

Plusieurs prélèvements ont été effectués après 1 h, 5 h, 10 h et 20 h de broyage pour chaque teneur en carbone. Ces échantillons ont été analysés par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes obtenus ont été ajustés avec la méthode Rietveld pour obtenir les pourcentages massiques de chaque phase cristalline, les paramètres de mailles ainsi que les tailles des cristallites. Les résultats détaillés de tous ces affinements sont donnés en Annexe 1.

La Figure 3-1 et le Tableau 3-2 regroupent les analyses faites sur le composite à 10% en carbone. Un élargissement important des pics est observé dès 5 h de broyage. Cet élargissement caractérise une diminution de la taille des cristallites de chaque phase. Une bosse d'amorphe vers 31° se forme aussi lors du broyage. Cette bosse a été prise en compte dans le bruit de fond lors des affinements. Les phases principales $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$ et silicium sont conservées tout au long du broyage. Après 1 h de broyage, les pics des phases SnO_2 et aluminium ne sont plus détectés, probablement à cause de l'élargissement des pics appartenant aux phases principales. Après 20 h de broyage, une légère production de $\beta\text{-Sn}$ cristallin est observable. D'après l'affinement

par la méthode Rietveld la teneur massique de cette phase est située autour de 1%. Ce qui est cohérent avec ce qui avait été observé durant la thèse de Z. Edfouf [1].

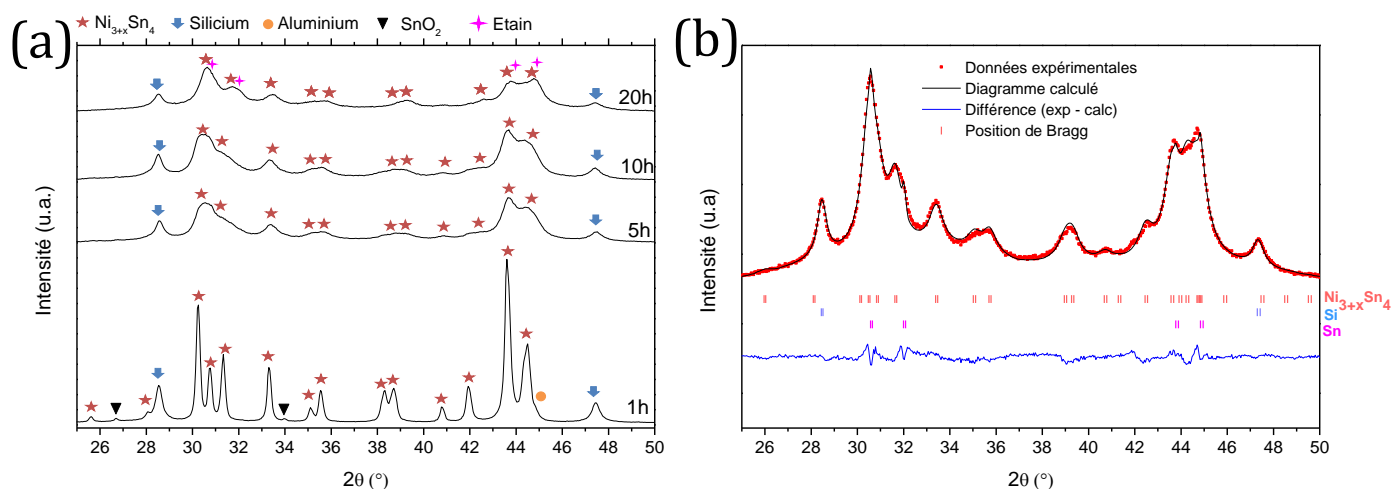


Figure 3-1 : (a) Diffractogrammes en fonction du temps de broyage du composite à 10% en carbone et (b) diffractogramme ajusté par analyse Rietveld du composite à 10% en carbone broyé 20 h.

Tableau 3-2 : Résultats de l'affinement Rietveld du composite à 10% en carbone broyé 20 h. Entre parenthèses sont donnés les écarts-type pour les derniers chiffres significatifs. Les données en gras n'ont pas été affinées.

Phase	Groupe d'espace	Quantité de phase (% _m)	Paramètres de maille			$\beta(^{\circ})$	Volume de maille (\AA^3)	x dans Ni _{3+x} Sn ₄	R_B	R_{wp}
			a (\AA)	b (\AA)	c (\AA)					
Ni _{3+x} Sn ₄	C2/m	79 (2)	12,274 (4)	4,045 (1)	5,197 (2)	104.74 (2)	249,2 (1)	0,04(1)	2,09	8,16
Si	Fd $\bar{3}m$	20 (2)	5,429 (2)				160,0 (1)		2,47	
Sn	I4 ₁ /amd	1 (1)	5,8317		3,1813		108,192		3,86	

Les paramètres de maille a , b , c de la phase Ni_{3+x}Sn₄ diminuent pendant le broyage alors que β augmente. Cela traduit une diminution du volume de maille qui passe de 256,30(6) \AA^3 après 1 h de broyage à 249,2(1) \AA^3 après 20 h de broyage. Cette diminution de volume et des paramètres de maille peut être due à une extrusion du nickel de la phase Ni_{3+x}Sn₄. En effet après 20 h de broyage les paramètres de maille se rapprochent des valeurs données pour la teneur la plus faible en nickel ($x_{\min} = 0.02$ [2]) pour laquelle cette phase est stable (Tableau 3-3). De plus le taux d'occupation affiné du nickel sur le site 2c n'est plus que de 0,04 (1) (au lieu 0,54 avant le broyage).

Tableau 3-3 : Paramètres de maille de la phase Ni_{3,02}Sn₄ [2]

Phase	Groupe d'espace	a (\AA)	b (\AA)	c (\AA)	$\beta(^{\circ})$	Volume de maille (\AA^3)
Ni _{3,02} Sn ₄	C2/m	12,2376	4,0625	5,2197	104,98	249.986

Pour comprendre comment cet appauvrissement se traduit au niveau des observations par DRX, les diffractogrammes des composés $\text{Ni}_{3,54}\text{Sn}_4$ et $\text{Ni}_{3,02}\text{Sn}_4$ ont été comparés en Figure 3-2. Ces diffractogrammes ont été simulés à l'aide du logiciel Fullprof en supposant que les composés sont nanostructurés (largeurs à mi-hauteur élevées). Le composé $\text{Ni}_{3,54}\text{Sn}_4$ a été choisi car sa composition correspond à celle de l'intermétallique ayant été utilisé pour l'élaboration des composites référencés dans ce chapitre.

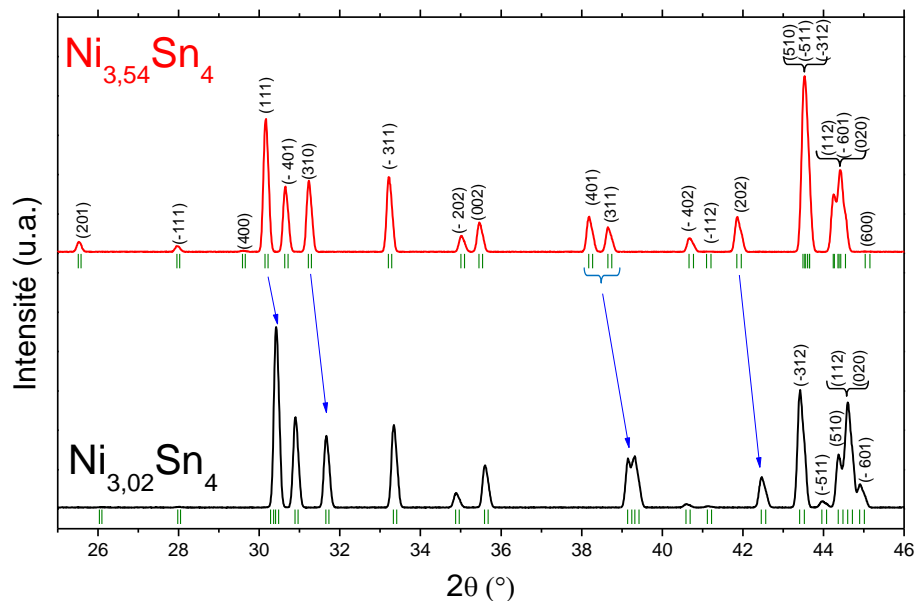


Figure 3-2 : Comparaison entre les diffractogrammes simulés des phases $\text{Ni}_{3,54}\text{Sn}_4$ et $\text{Ni}_{3,02}\text{Sn}_4$

L'évolution de la maille de la phase $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$ lors de l'extrusion du nickel (passage du composé $\text{Ni}_{3,54}\text{Sn}_4$ au $\text{Ni}_{3,02}\text{Sn}_4$) entraîne un décalage de certains pics de diffraction vers les plus forts angles. Ceci est très visible par exemple sur les pics (401) et (311) situés dans le domaine angulaire 38-40° (Figure 3-2). De plus, l'intensité relative des pics situés entre 43 et 45° dépend fortement de la teneur en nickel. Ces évolutions sont constatées, par exemple, sur les analyses DRX réalisées sur le composite à 10% en carbone (Figure 3-1). En effet, on observe lors du broyage un léger décalage des pics situés entre 38 et 40° ainsi qu'une inversion de l'intensité relative des pics situés autour de 44°.

Les résultats des caractérisations par diffraction des rayons X effectuées sur le composite à 15% en carbone sont donnés dans la Figure 3-3 et le Tableau 3-4. Ici l'élargissement des pics avec le temps du broyage est plus progressif, il commence à être observé après 10 h de broyage mais devient plus important entre 10 et 20 h de broyage. Du graphite cristallin est observé après 1 h de broyage car la quantité en graphite de départ est plus importante que dans le composite

précédent. Néanmoins le carbone ne diffracte plus après 5 h de broyage, il devient probablement désordonné. Comme précédemment, les phases $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$ et silicium sont conservées durant les 20 h de broyage et une légère production d'étain libre cristallin se produit à partir de 10 h de broyage où un pic d'étain apparaît clairement à 32° . La quantité d'étain diffractant en fin de broyage est de l'ordre de 1% massique. Les pics des phases SnO_2 et aluminium sont observés à un stade plus avancé du broyage ce qui peut s'expliquer par un élargissement des pics de diffraction plus lent.

Les paramètres de maille mesurés en fin de broyage sont très proches de ceux du composite à 10% en carbone. Une extrusion de nickel doit donc avoir lieu. Elle est confirmée par l'inversion de l'intensité relative des pics autour de 44° après 20 h de broyage et le décalage des pics à $38-39^\circ$. Le taux d'occupation du nickel en site $2c$ est estimé à 0,20 (2) en fin de broyage.

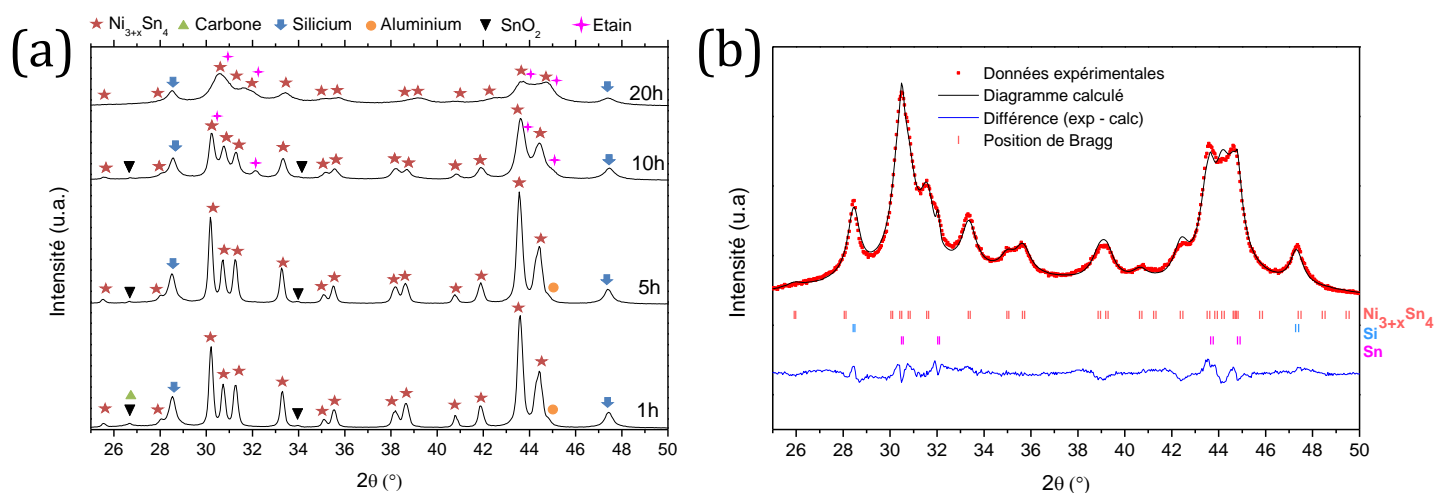


Figure 3-3 : (a) Diffractogrammes en fonction du temps de broyage du composite à 15% en carbone et (b) diffractogramme ajusté par analyse Rietveld du composite à 15% en carbone broyé 20 h.

Tableau 3-4 : Résultats de l'affinement Rietveld du composite à 15% en carbone broyé 20 h. Entre parenthèses sont donnés les écarts-type pour les derniers chiffres significatifs. Les données en gras n'ont pas été affinées.

Phase	Groupe d'espace	Quantité de phase (% _m)	Paramètres de maille			$\beta(^{\circ})$	Volume de maille (\AA^3)	x dans $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$	R_B	R_{wp}
			a (\AA)	b (\AA)	c (\AA)					
$\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$	$C2/m$	73 (2)	12,291 (7)	4,049 (2)	5,202 (2)	104.70 (2)	250,7 (1)	0,20(2)	3,17	
Si	$Fd\bar{3}m$	26 (1)	5,432 (2)				160,45 (4)		5,23	9,39
Sn	$I4_1/amd$	1 (1)	5,858 (2)		3,175 (1)		109,58 (6)		5,06	

Les résultats des analyses Rietveld effectuées sur le composite à 20% en carbone sont résumés dans la Figure 3-4 et le Tableau 3-5. L'élargissement des pics semble très faible ici jusqu'à 10 h de broyage. L'élargissement apparaît clairement entre 10 et 20 h de broyage ce qui

traduit une diminution de la taille des cristallites plus tardive. Comme précédemment, les phases cristallines $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$ et silicium sont conservées durant tout le broyage et de l'étain libre apparaît après 20 h de broyage à hauteur de 1% massique. Contrairement aux observations faites pour les teneurs en carbone plus faibles, les paramètres de maille évoluent peu entre 1 h et 20 h de broyage. Cette faible évolution se caractérise par exemple sur le diffractogramme par la préservation de l'intensité relative entre les deux pics situés autour de 44° . Le volume de maille de la phase $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$ évolue donc peu et passe ainsi de 255,70(4) Å après 1 h et broyage à 255,9(2) Å en fin de broyage. Il semble donc que l'augmentation de la teneur en carbone permette de conserver la composition de la phase $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$.

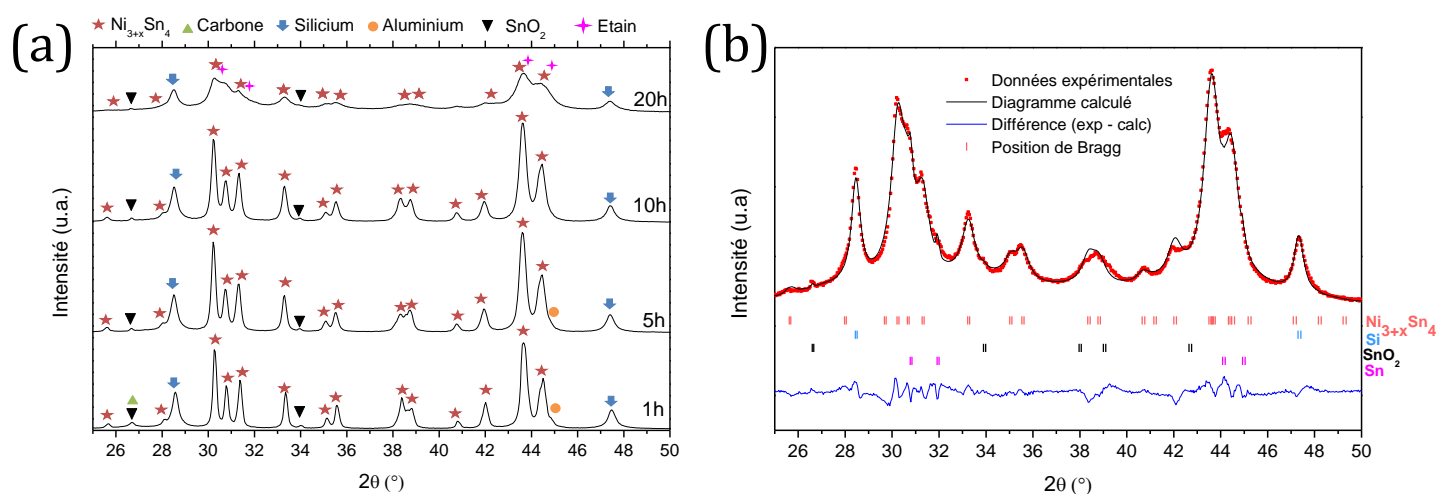


Figure 3-4 : (a) Diffractogrammes en fonction du temps de broyage du composite à 20% en carbone et (b) diffractogramme ajusté par analyse Rietveld du composite à 20% en carbone broyé 20 h.

Tableau 3-5 : Résultats de l'affinement Rietveld du composite à 20% en carbone broyé 20 h. Entre parenthèses sont donnés les écarts-type pour les derniers chiffres significatifs. Les données en gras n'ont pas été affinées.

Phase	Groupe d'espace	Quantité de phase (% _m)	Paramètres de maille			$\beta(^{\circ})$	Volume de maille (Å)	x dans $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$	R_B	R_{wp}
			a (Å)	b (Å)	c (Å)					
$\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$	<i>C2/m</i>	74 (2)	12,404 (4)	4,070 (1)	5,205 (2)	104.05 (2)	255,9 (2)	0,24(1)	6,05	9,66
Si	<i>Fd3m</i>	24 (2)	5,432 (1)				160,41 (5)		7,89	
SnO_2	<i>P4₂/mnm</i>	1 (1)	4,737		3,185		71,416		16,9	
Sn	<i>I4₁/amd</i>	1 (1)	5,806 (2)		3,198 (2)		107,9 (1)		7,02	

Enfin, la Figure 3-5 et le Tableau 3-6 répertorient les résultats de diffraction du composite avec une teneur en carbone de 25%. L'élargissement des pics est très faible au cours du broyage ; le diffractogramme du composite broyé 20 h est très proche de celui broyé 1 h. Néanmoins, on peut noter la disparition des pics des phases carbone et aluminium

(respectivement après 1 h et 10 h de broyage). Une légère quantité d'étain libre cristallin est produite entre 10 et 20 h de broyage. Comme dans le cas du composite à 20% en carbone, les paramètres de maille évoluent peu. Le volume de maille pour ce composite passe de 257,00 (3) Å³ après 1 h de broyage à 257,24(4) Å³. Le taux d'occupation du nickel dans le site 2c est estimé à 0,39 (1) en fin de broyage. L'augmentation de la teneur en carbone a donc permis de diminuer la quantité de nickel extrudé lors du broyage.

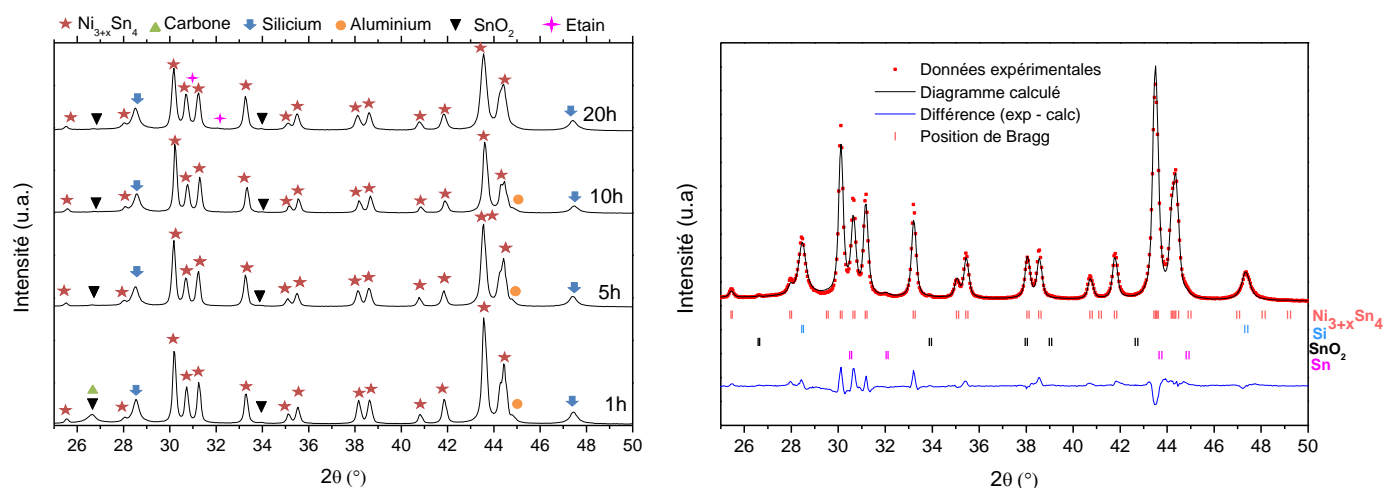


Figure 3-5 : (a) Diffractogrammes en fonction du temps de broyage du composite à 25% en carbone et (b) diffractogramme ajusté par analyse Rietveld du composite à 25% en carbone broyé 20 h.

Tableau 3-6 : Résultats de l'affinement Rietveld du composite à 25% en carbone broyé 20 h. Entre parenthèses sont donnés les écarts-type pour les derniers chiffres significatifs. Les données en gras n'ont pas été affinées.

Phase	Groupe d'espace	Quantité de phase (% _m)	Paramètres de maille			$\beta(^{\circ})$	Volume de maille (Å ³)	x dans Ni _{3+x} Sn ₄	R_B	R_{wp}
			a (Å)	b (Å)	c (Å)					
Ni _{3+x} Sn ₄	C2/m	70 (2)	12,452 (1)	4,0801 (3)	5,2092 (5)	103.591 (6)	257,24 (5)	0,39(1)	9,26	
Si	Fd $\bar{3}m$	28 (2)	5,4301 (7)				160,12 (3)		6,73	15,6
SnO ₂	P4 ₂ /mnm	1 (1)	4,737		3,185		71,416		18,3	
Sn	I4 ₁ /amd	1 (1)	5,8317		3,1813		108,192		18,8	

Pour confirmer les observations qualitatives faites sur les élargissements des pics de diffraction, la taille des cristallites des phases majoritaires Ni_{3+x}Sn₄ et silicium pour chaque temps de broyage et chaque teneur en carbone a été calculée à l'aide des affinements Rietveld. Ces résultats sont donnés en Figure 3-6.

Concernant la phase Ni_{3+x}Sn₄, une diminution progressive de la taille des cristallites est effectivement observée avec l'augmentation du temps de broyage pour passer d'une taille de 50-80 nm en début de broyage à une valeur limite située autour de 7 nm. Cependant, la vitesse de

diminution de la taille des cristallites est fortement dépendante de la teneur en carbone ; pour la plus faible teneur en carbone (10%), elle est très rapide et la taille de 7 nm est atteinte après 5 h de broyage. Pour les teneurs intermédiaires (15 et 20%) 20 h de broyage sont nécessaires pour atteindre la taille limite. Enfin, pour le composé le plus riche en carbone, 20 h de broyage ne sont pas suffisantes pour atteindre le pallier de taille. Ce composite (25% en carbone) a donc été broyé plus longtemps pour essayer d'atteindre la valeur limite de taille de cristallite de la phase $Ni_{3+x}Sn_4$. Cette taille a été atteinte après 45 h de broyage.

Une diminution de la taille des cristallites de la phase silicium est aussi observée mais elle est plus faible : les cristallites passent d'une taille d'une vingtaine de nanomètres en début de broyage à 10-15 nm en fin de broyage. On ne note pas d'influence importante de la teneur en carbone sur la vitesse de nanostructuration de cette phase.

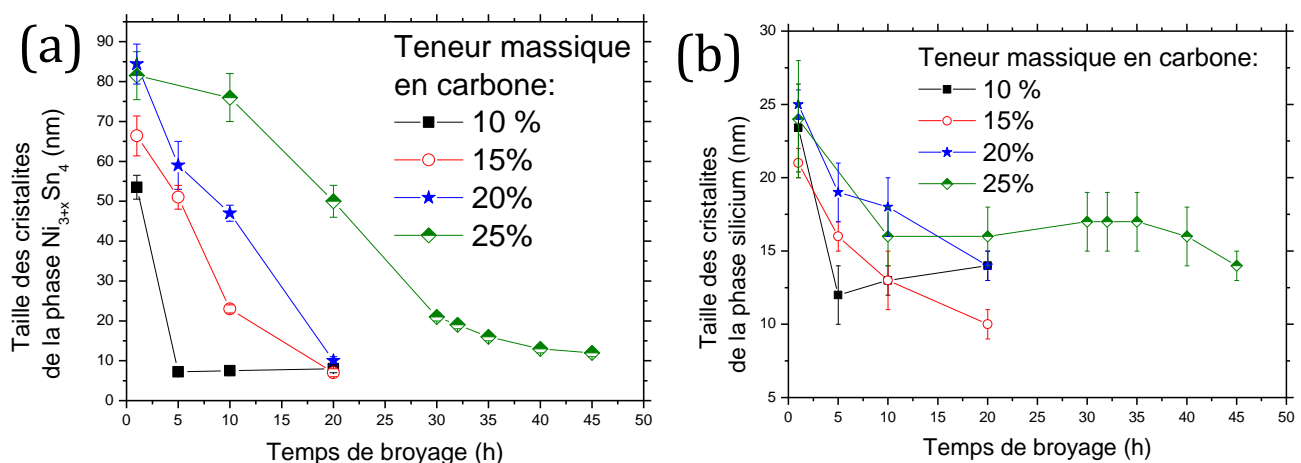


Figure 3-6 : Taille des cristallites des phases (a) $Ni_{3+x}Sn_4$ et (b) Silicium en fonction de la teneur en carbone et du temps de broyage.

Les résultats de l'affinement par la méthode Rietveld du composite avec une teneur de 25% en carbone broyé 45 h sont donnés dans la Figure 3-7 et le Tableau 3-7. La proportion en étain libre cristallin n'a pas augmenté significativement entre 20 et 45 h de broyage puisqu'elle est toujours de 1% en fin de broyage. Les paramètres de maille ont légèrement augmenté entre 20 et 45 h de broyage. En fin de broyage le volume de maille de la phase intermétallique est ainsi de 257,24 (5) Å³. L'extrusion du nickel dans ce composite est faible puisque les paramètres de maille sont proches de ceux de départ et que le taux d'occupation du nickel en position 2c après 45 h de broyage est estimé par analyse Rietveld à 0,31(1).

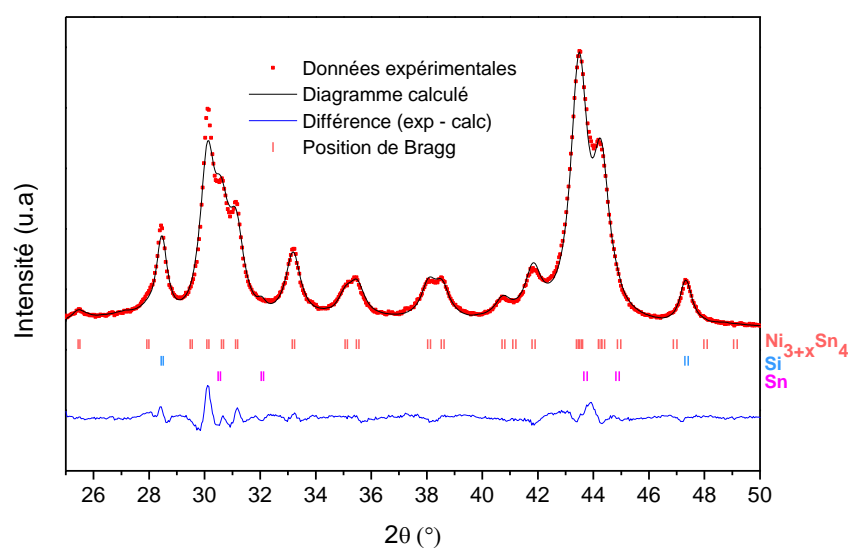


Figure 3-7 : Diffractogramme ajusté par analyse Rietveld du composite à 25% en carbone broyé 45 h.

Tableau 3-7 : résultats de l'affinement Rietveld du composite à 25% en carbone broyé 45 h. Entre parenthèses sont donnés les écarts-type pour les derniers chiffres significatifs. Les données en gras n'ont pas été affinées.

Phase	Groupe d'espace	Quantité de phase (% _m)	Paramètres de maille			$\beta(^{\circ})$	Volume de maille (Å ³)	x dans Ni _{3+x} Sn ₄	R_B	R_{wp}
			a (Å)	b (Å)	c (Å)					
Ni _{3+x} Sn ₄	<i>C2/m</i>	78 (2)	12,461 (3)	4,086 (1)	5,208 (2)	103,74 (2)	257,6 (1)	0,31(1)	4,45	
Si	<i>Fd$\bar{3}m$</i>	21 (2)	5,431 (1)				160,28 (6)		4,57	9,14
Sn	<i>I4₁/amd</i>	1 (1)	5,8317		3,1813		108,192		5,32	

Quelque-soit la teneur en carbone et le temps de broyage, le paramètre de maille de la phase silicium se situe autour de $5,430 \pm 3$ nm. Dans tous les composites la quantité de silicium diffractant diminue durant le broyage (Figure 3-8) alors que la quantité relative de composé intermétallique augmente. Il est donc probable qu'une partie du silicium s'amorphise durant le broyage. La différence de comportement lors du broyage entre les deux composés principaux (silicium et intermétallique) peut s'expliquer par la force des liaisons atomiques et la ténacité de ces matériaux : Le silicium, plus fragile [3], possède des liaisons covalentes qui vont céder lors du broyage, il s'amorphise. Le nickel-étain est plus ductile [4]: ces liaisons sont métalliques. Le matériau ductile va être plus propice aux déformations structurales et à la formation des dislocations, l'amorphisation est donc moindre.

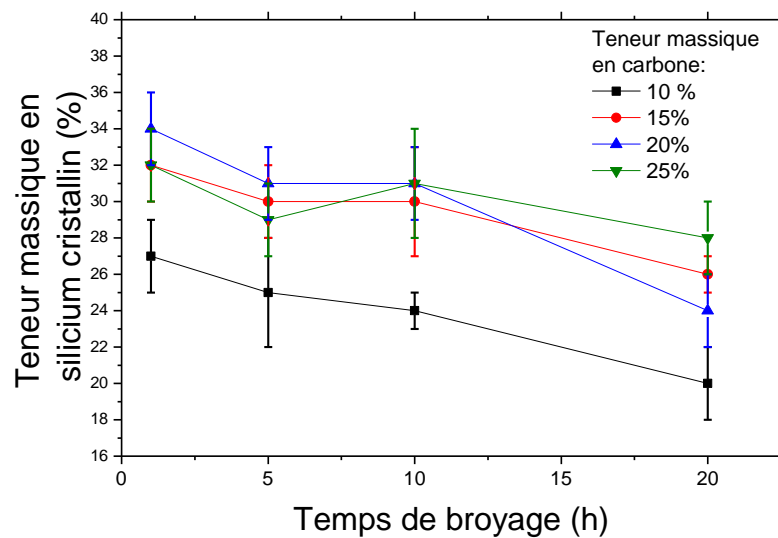


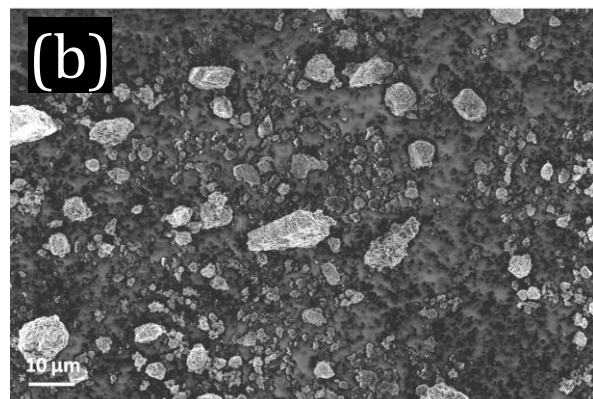
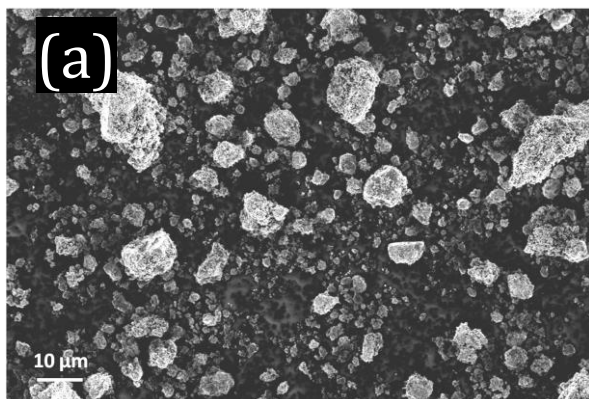
Figure 3-8 : Teneur massique en silicium cristallin, calculée par affinement par la méthode Rietveld en fonction de la teneur en carbone dans le composite et du temps de broyage.

En conclusion, l'augmentation de la teneur en carbone réduit l'efficacité du broyage sur la phase intermétallique en amortissant les chocs mécaniques. La vitesse de nanostructuration de ce composé diminue avec l'augmentation de la teneur en carbone. La phase silicium, quant à elle, subit aussi une diminution de la taille de ces cristallites et une amorphisation relative mais qui sont peu dépendantes de la teneur en carbone.

1.1.2 Morphologie et taille des particules

1.1.2.1 En fonction de la teneur en carbone

Des analyses par microscopie électronique à balayage ont été effectuées sur les poudres des composites broyés 20 h. Les vues générales sont données en Figure 3-9 et les histogrammes montrant la distribution de la taille des particules en Figure 3-10.



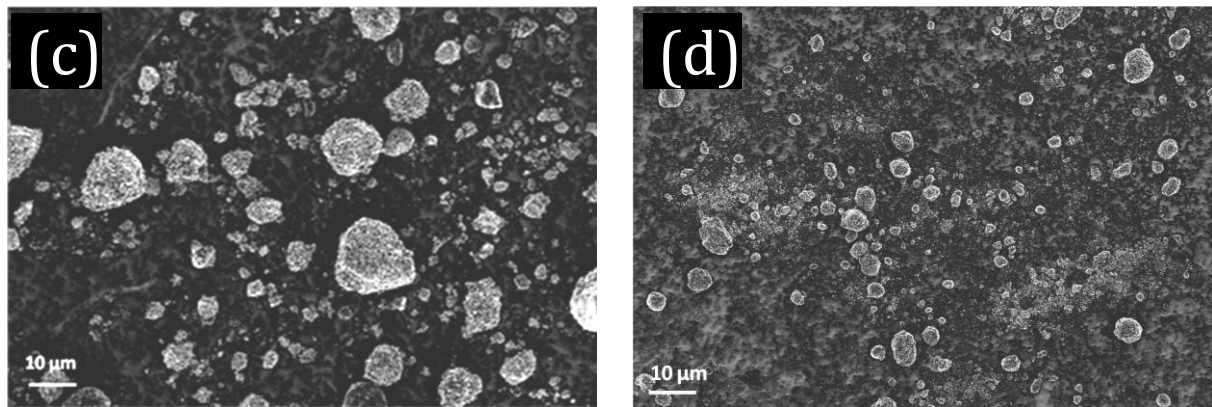


Figure 3-9 : Images MEB (en mode électrons secondaires) de la taille des particules pour les différents teneurs massiques en carbone : (a) 10%, (b) 15%, (c) 20% et (d) 25% après 20 h de broyage.

La distribution des particules est sensiblement identique pour les composites ayant une teneur en carbone comprise entre 10 et 20% en carbone. Dans le cas du composite avec une teneur en carbone de 25%, la taille médiane des particules est par contre beaucoup plus faible ($0,9\ \mu\text{m}$). Cette teneur en carbone s'avère plus effective pour prévenir la coalescence des particules grâce à son action lubrifiante.

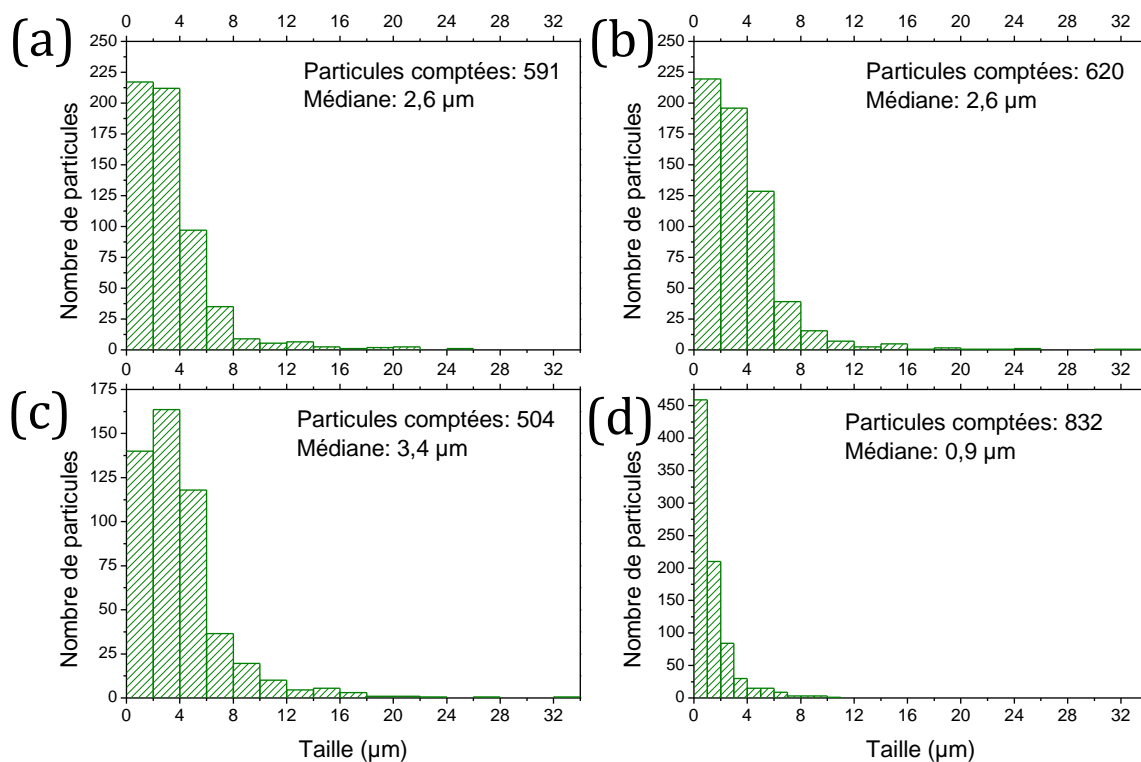


Figure 3-10 : Distribution de la taille des particules pour les différents teneurs massiques en carbone (a)10%, (b)15%, (c)20% et (d)25%.

1.1.2.2 En fonction du temps de broyage

La granulométrie du composite de référence à 15% en carbone a aussi été caractérisée en fonction du temps de broyage. Les images MEB sont données en Figure 3-11.

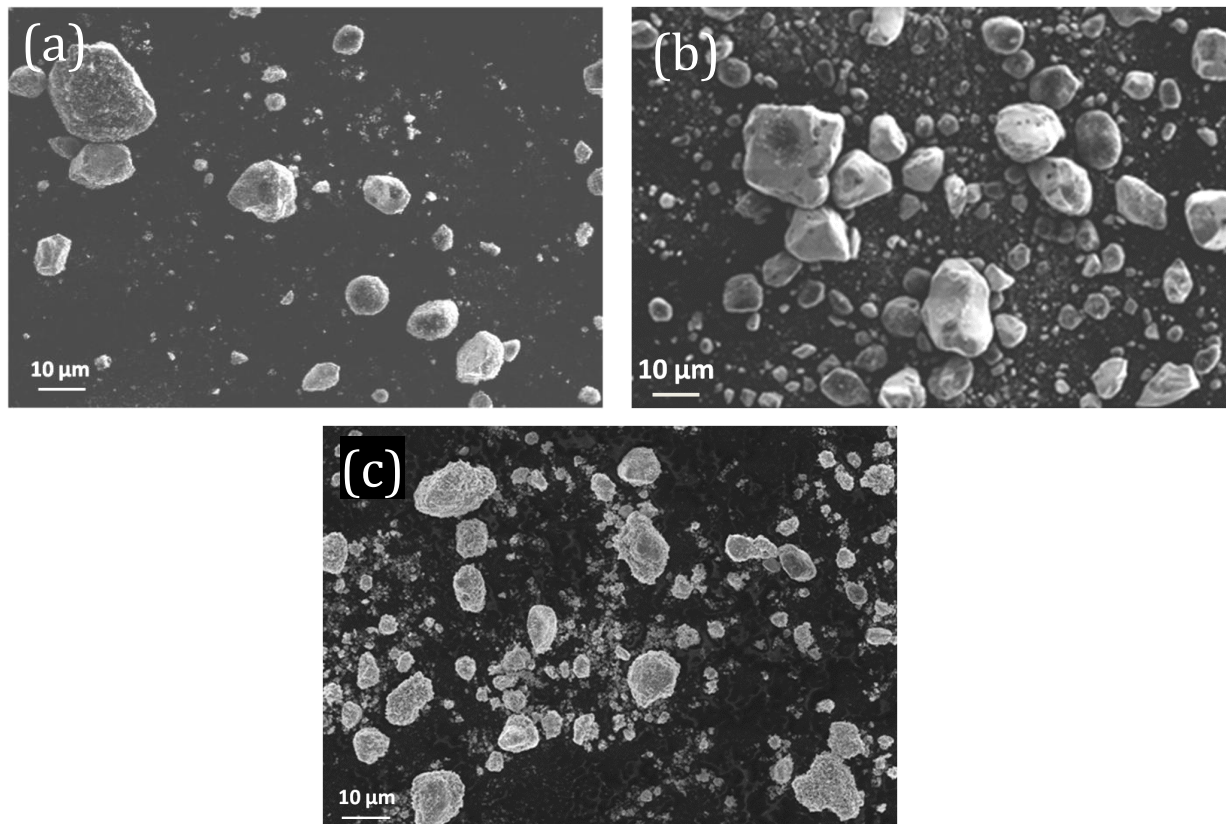


Figure 3-11 : Images MEB (en mode électrons secondaires) de la taille des particules du composite ayant une teneur de 15% en carbone après (a) 1 h (b) 5 h et (c) 10 h de broyage.

Les analyses granulométriques effectuées sur ces images sont données en Figure 3-12. La taille médiane des agglomérats augmente avec le temps de broyage ce qui est cohérent avec la littérature [5]. Il faut noter que la taille médiane des particules de $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$ avant le broyage est de $9,3 \mu\text{m}$ il y a donc une diminution importante de la taille des particules entre 0 et 1 h de broyage des particules de $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$. La distribution des particules est presque identique tout au long du broyage.

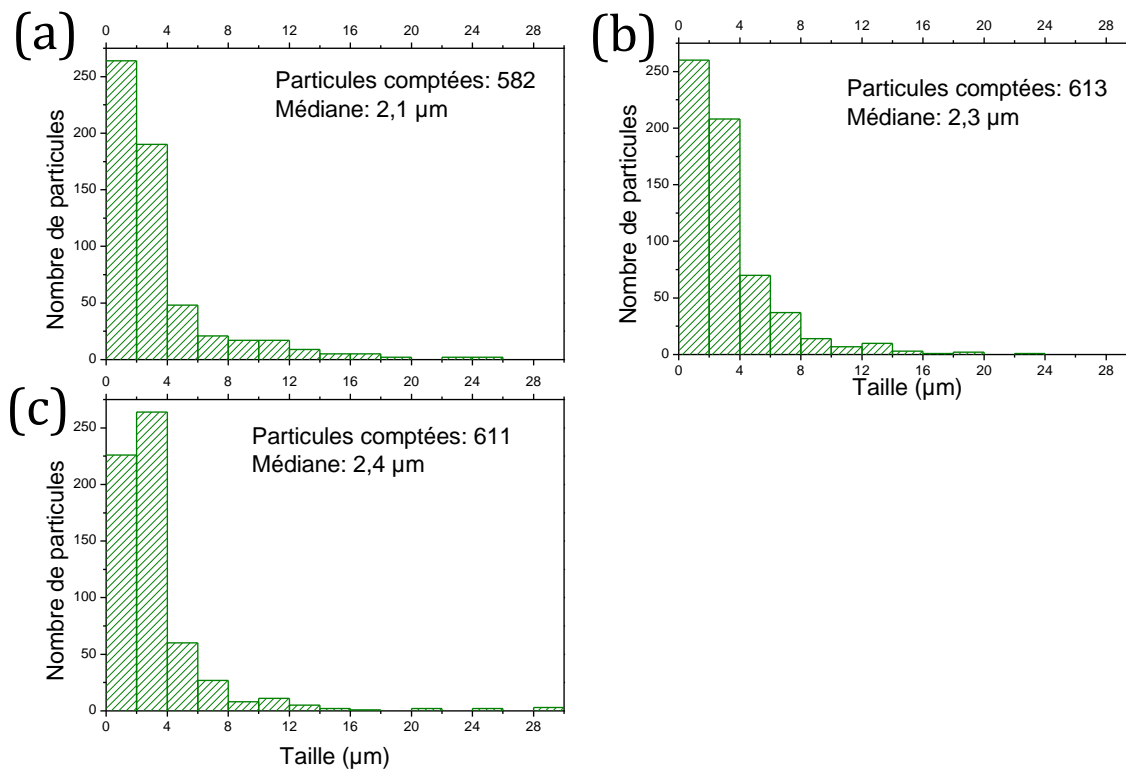
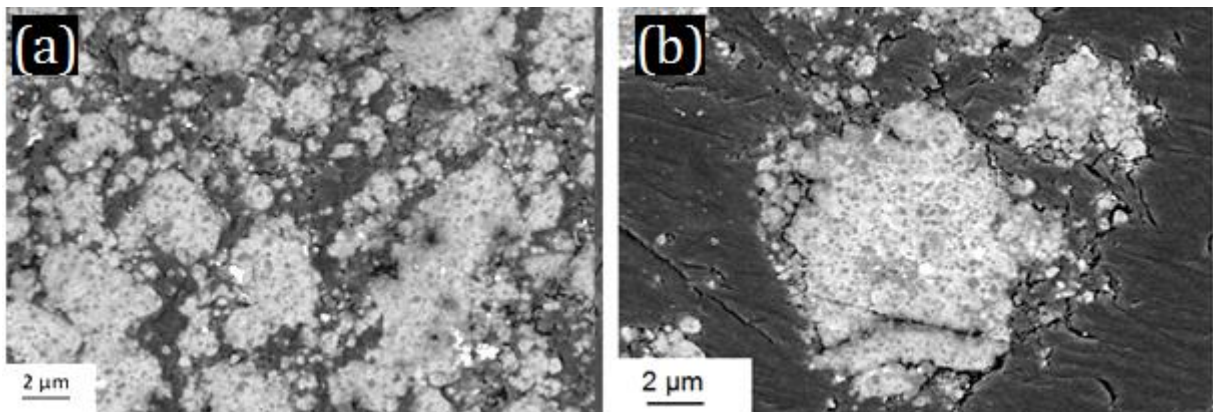


Figure 3-12 : Distribution de la taille des particules du composite ayant une teneur de 15% en carbone après (A) 1 h (B) 5 h, (C) 10 h de broyage.

1.1.3 Distribution des phases

1.1.3.1 En fonction de la teneur en carbone

Pour observer la microstructure à l'intérieur des particules, les échantillons ont été préparés selon le protocole « vue en coupe » présenté dans le chapitre 2. Les résultats de ces observations par MEB en mode électrons rétrodiffusés (BSE) sont donnés dans la Figure 3-13.



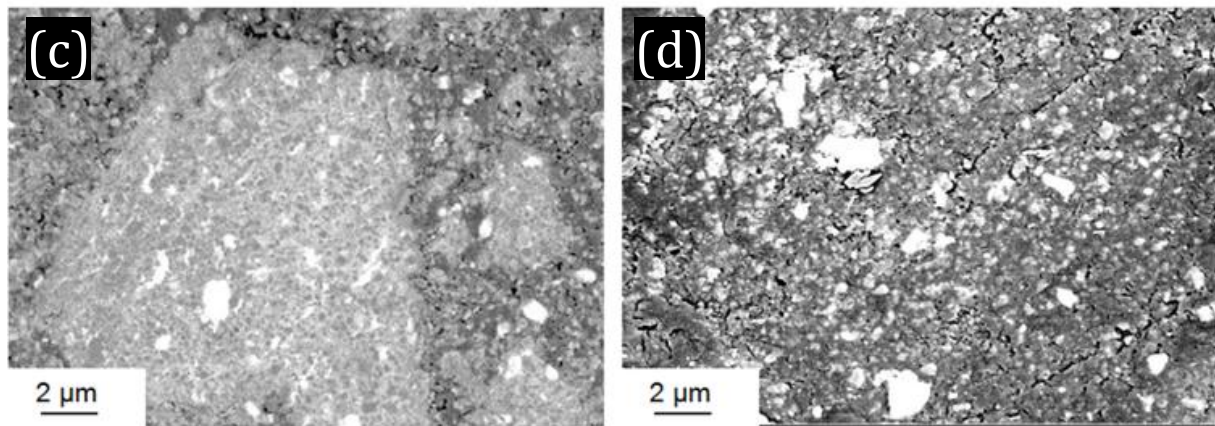


Figure 3-13 : Vue en coupe au MEB-BSE des composites avec différentes teneurs en carbone en mode électrons rétrodiffusés : (a) 10%, (b) 15%, (c) 20% et (d) 25%.

Les composites à 10 et 15% en carbone ont des microstructures équivalentes : les particules foncées (attribuées au silicium) sont entourées d'une matrice gris clair qui doit être composée de tous les autres composants : $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$, carbone et aluminium. La tonalité de cette matrice est homogène ce qui indique que ces phases sont distribuées de manière homogène à l'échelle nanométrique. Le composite à 20% en carbone (image c) présente une microstructure similaire mais avec une matrice moins homogène. En effet, on observe des zones blanches attribuées à la persistance de particules de $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$ de taille micrométrique. Enfin, le composite à 25% en carbone présente une microstructure très hétérogène : il n'y a pas de matrice uniforme mais un amas de particules micrométriques de différentes compositions. Une forte teneur en carbone empêche la formation d'une matrice de composition homogène à l'échelle nanométrique. Pour valider l'attribution des phases en fonction de différents contrastes observés par MEB-BSE, une analyse EDX a été réalisée sur le composite de référence broyé 20 h (Figure 3-14)

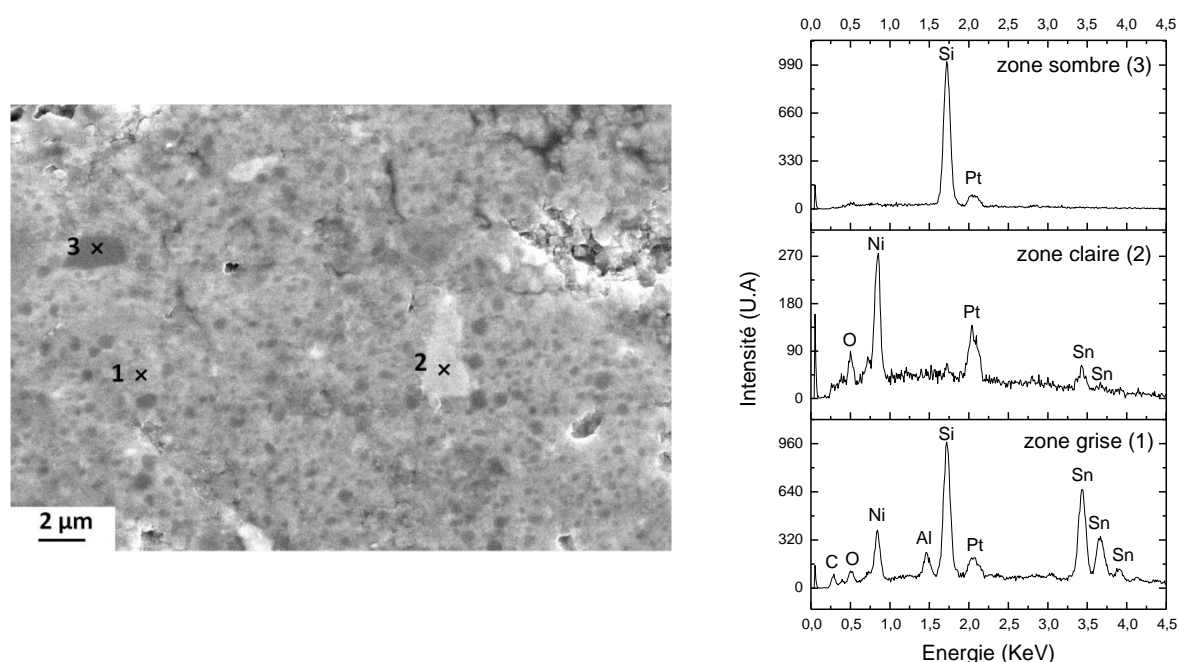


Figure 3-14 : Analyses EDX du composite à 15% massique en carbone broyé 20 h (Echantillon métallisé au Pt).

Les régions les plus sombres sont exclusivement composées de silicium. Les régions en gris contiennent du nickel, de l'étain, du silicium, de l'aluminium, du carbone et de l'oxygène. Finalement, les régions les plus claires sont composées de nickel, d'étain et d'oxygène. Il n'est pas possible de faire d'analyse quantitative ici car la taille typique des régions observées ($< 1 \mu\text{m}$) est du même ordre de grandeur que la poire d'interaction des électrons émis à 5 kV. Une analyse faite à 20 kV donnerait une poire d'interaction trop importante avec superposition des domaines. En diminuant à 5 kV, la poire d'analyse est plus petite mais les intensités d'éléments lourds sont modifiées. Les résultats de cette analyse sont cohérents avec ce qui a été observé sur le composite à 10% en carbone dans l'étude précédente par analyse MET (Figure 1-19) : des particules de silicium enveloppées dans une matrice sub-micrométrique homogène composée de tous les autres éléments.

Pour étudier la nanostructure du composite le plus riche en carbone (25%) des analyses MET ont été faites sur celui-ci dont une cartographie élémentaire donnée en Figure 3-15. Cette cartographie montre que les phases sont dispersées à l'échelle des centaines de nanomètres. On observe qu'autour des particules de silicium, au lieu d'avoir une matrice homogène, il y a des particules distinctes de $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$ et d'aluminium, le tout étant entouré de carbone.

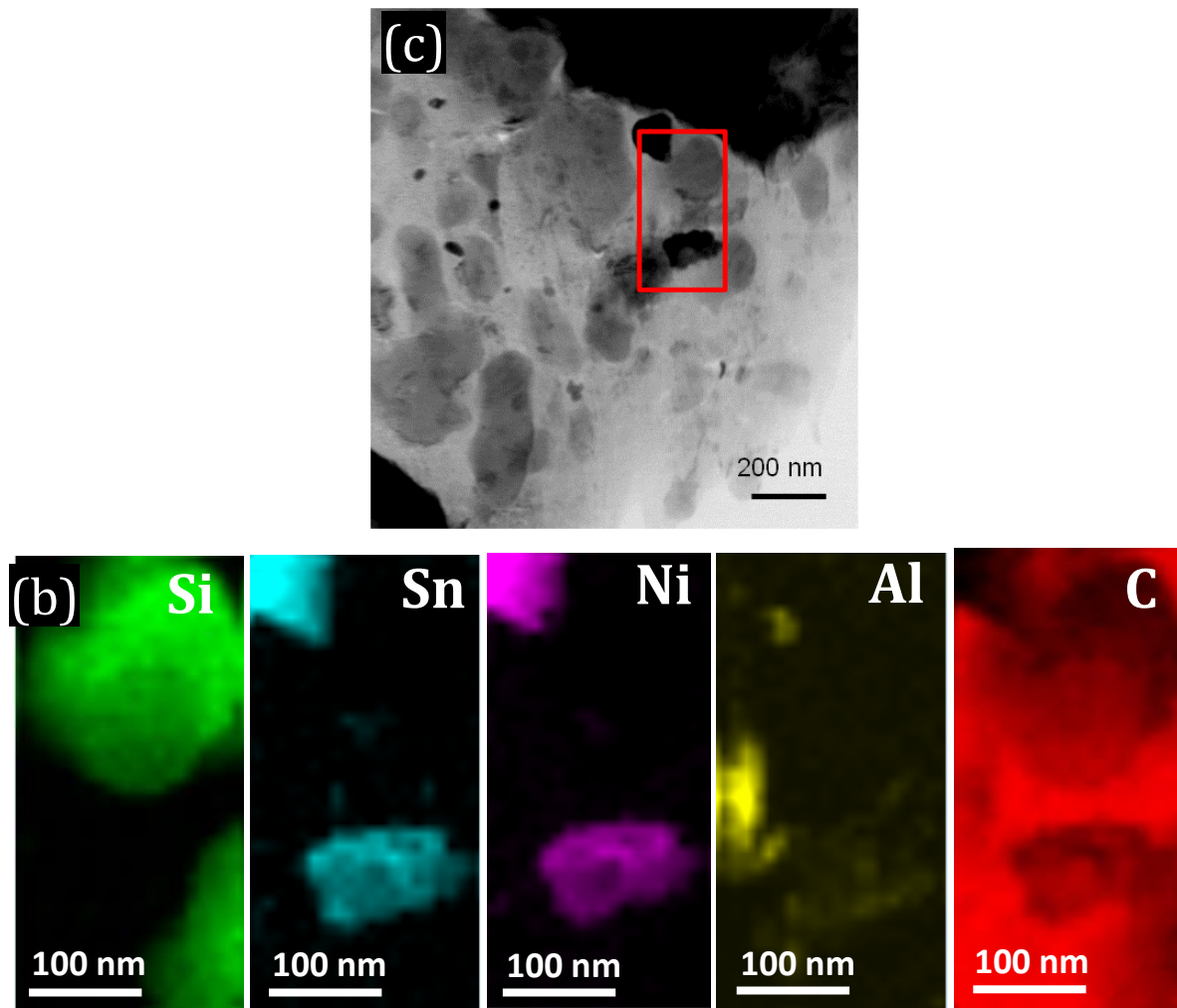


Figure 3-15 : (a) Image en mode champ clair du composite à 25% massique en carbone broyé 20 h et (b) cartographie EDX en mode STEM de la zone rouge.

Des images en haute résolution ont aussi été faites sur des particules de silicium polycristallines (Figure 3-16). La taille des cristallites est inférieure à 10 nm. La présence de macles sur l'image (a) (flèches blanches) est caractéristique des défauts souvent observés dans les matériaux covalents subissant une déformation [6]. Il a été démontré que ces défauts, générés lors du broyage mécanique, peuvent servir de germes à la croissance d'une phase amorphe. En effet, dans des matériaux covalents les défauts peuvent difficilement se propager ; ils vont apparaître dans une zone localisée jusqu'à faire disparaître l'ordre local et former des zones d'amorphe [7]. Ce mécanisme est cohérent avec ce qui a été observé par rayons X : diminution de la taille des cristallites combinée à une augmentation de la quantité de silicium amorphe.

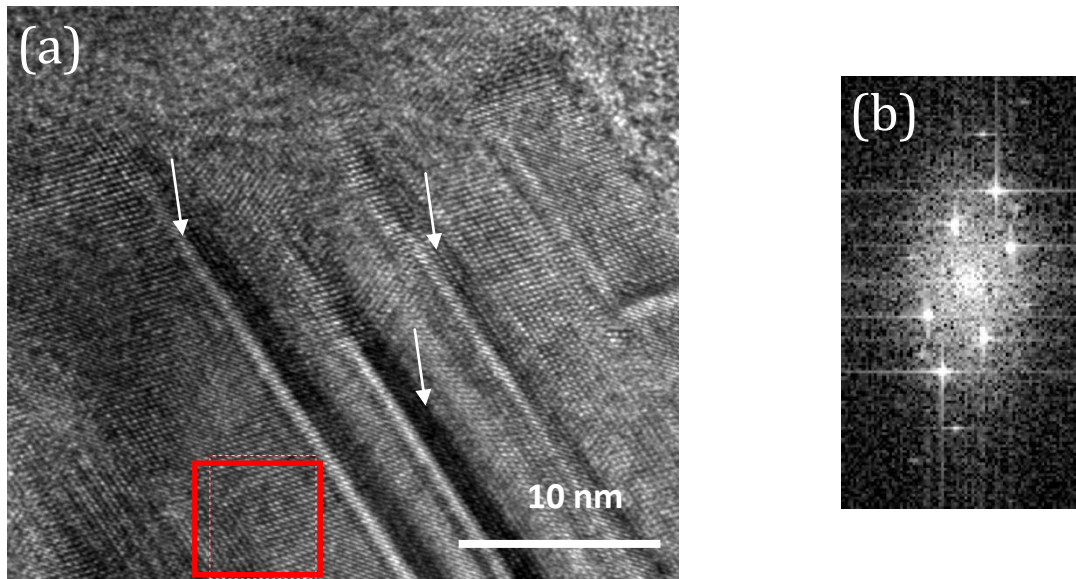


Figure 3-16 : Analyse MET en haute résolution sur une particule de silicium dans le composite à 25% en carbone : (a) image et (b) transformée de Fourier de la zone rouge. Les flèches indiquent des macles.

1.1.3.2 En fonction du temps de broyage

La nanostructure en fonction du temps de broyage sur le composite de référence (à 15% en carbone) a été observée par MEB-BSE sur des vues en coupe (Figure 3-17)

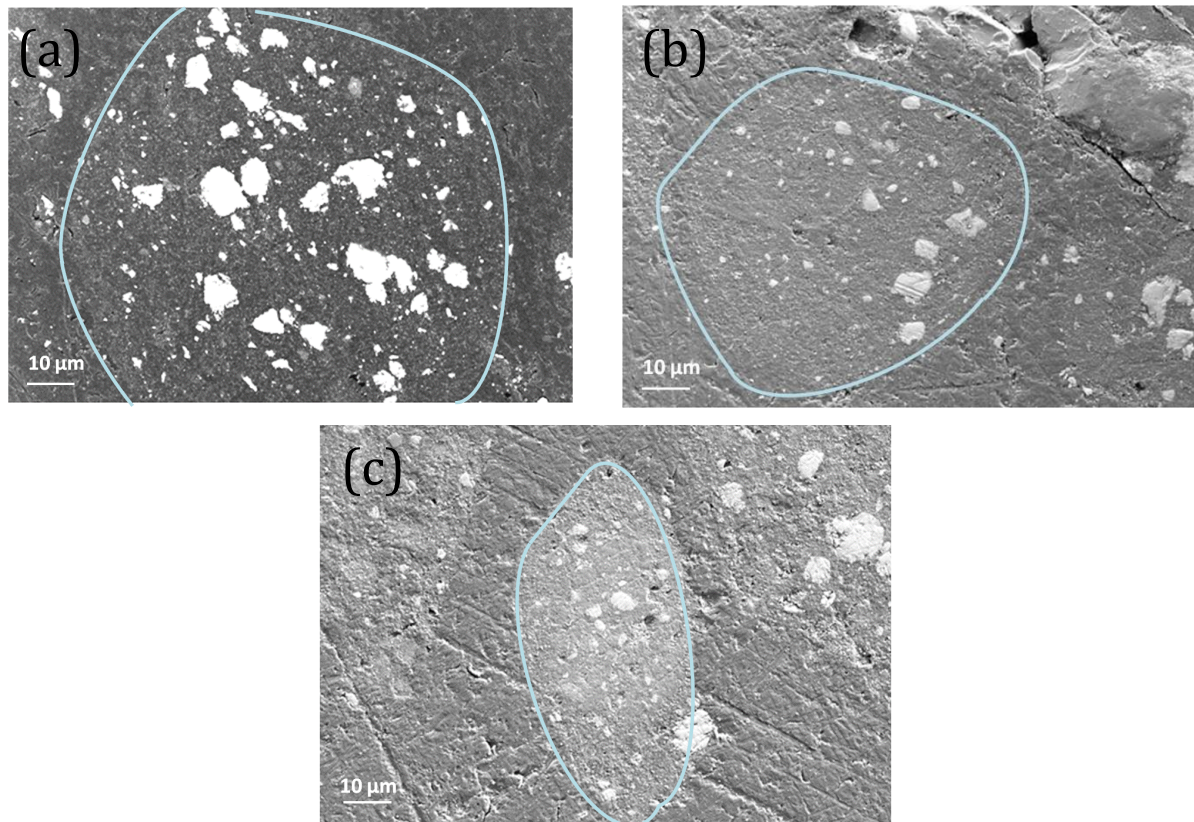


Figure 3-17 : Vue en coupe au MEB-BSE du composite avec une teneur de 15% en carbone pour différents temps de broyage (électrons rétrodiffusés): (a) 1 h, (b) 5 h et (c) 10 h. Les cercles bleus délimitent la frontière entre les agglomérats et la résine.

Après 1 h de broyage, de nombreuses particules micrométriques de $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$ sont observées. Après 5 h et 10 h de broyage, les particules de $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$ sont plus petites mais on ne distingue toujours pas de particule de silicium. Pour le composite à 15% en carbone, 20 h de broyage (Figure 3-13-b) sont donc nécessaires pour former une matrice homogène.

Rappelons que le composite le plus riche en carbone 25% a été broyé jusqu'à 45 h pour obtenir des tailles des cristallites équivalentes à celles obtenues sur les autres composites (paragraphe 1.1.1 de ce chapitre). Cet échantillon a été observé au MEB-BSE en coupe (Figure 3-18). Même après 45 h de broyage, des particules de $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$ sont encore présentes et il n'y a pas de matrice homogène. Ici, la teneur en carbone est trop importante pour permettre la formation de la matrice, il y a trop d'agent de lubrification.

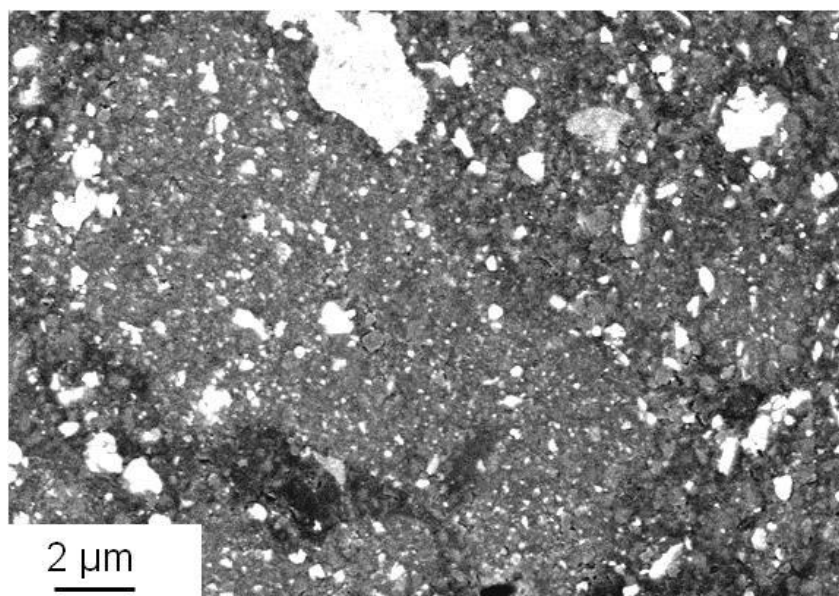


Figure 3-18 : Vue en coupe au MEB-BSE du composite avec une teneur de 25% en carbone broyé 45 h.

Dans ce paragraphe, il a été démontré l'importance de la teneur en carbone sur la l'obtention des phases nanométriques et leur distribution. On verra dans la suite que pour obtenir des propriétés électrochimiques intéressantes, il est nécessaire non seulement de produire des nanocomposites (taille de cristallite nanométrique) mais aussi de former une matrice homogène à l'échelle nanométrique autour des nanoparticules de silicium. A partir d'un certain taux en carbone, il n'est plus possible, malgré un broyage plus long, d'obtenir la nanostructure désirée. Dans le paragraphe suivant, l'influence de cette microstructure sur les résultats électrochimiques va être examinée.

1.2 Caractérisations électrochimiques

1.2.1 Influence de la teneur en carbone

1.2.1.1 Capacité en cyclage et durée de vie

Des tests électrochimiques visant à déterminer la capacité et la durée de vie en cyclage des différents composites ont été effectués. Les résultats sont comparés au composite sans carbone fait par Z. Edfouf [1]. Les résultats de ces tests sont donnés en Figure 3-19.

En premier lieu, les résultats électrochimiques (que cela soit en terme de durée de vie ou en terme de capacité) sont meilleurs que ceux du composite broyé sans carbone quelque soit la teneur en carbone. Il y a néanmoins des différences de résultats selon le taux en carbone. La première est l'écart entre les capacités irréversibles de premier cycle (Tableau 3-8) ; elles sont relativement proches pour les trois composites à 10, 15 et 20% en carbone (autour de 18%) alors qu'elle est plus élevée pour le composite le plus riche en carbone et atteint 22%. De plus ce dernier n'utilise que 80% de sa capacité théorique lors de la première lithiation alors que les autres composites s'approchent des 100% (Pour le calcul des capacités théoriques, les phases suivantes couramment utilisées dans la littérature ont été choisies : $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$, $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$, LiAl et LiC_6). Non seulement le composite à 25% montre un problème de chargeabilité, mais aussi d'irréversibilité sur le premier cycle. Ceci se répercute sur l'ensemble du cyclage puisqu'il est le composite carboné qui présente la capacité la moins intéressante sur l'ensemble des cycles.

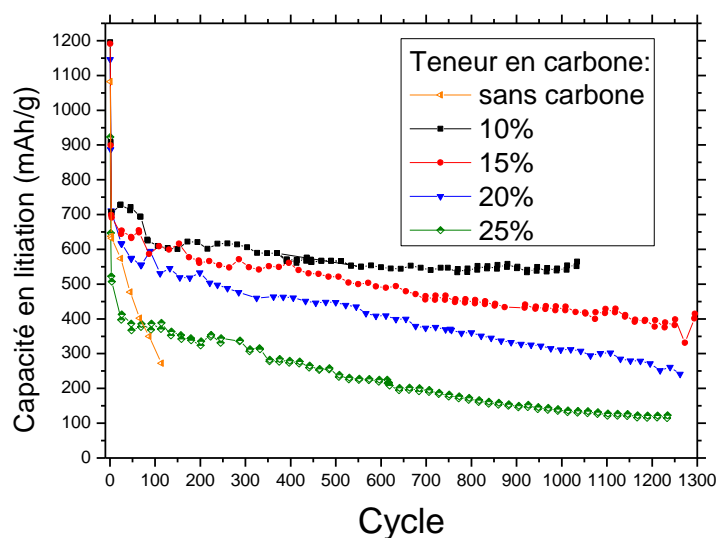


Figure 3-19 : Capacité en fonction du nombre de cycles pour différentes teneurs en carbone (composites broyés 20h).

Les autres teneurs en carbone (10, 15 et 20%) ont des comportements électrochimiques plus proches notamment lors des premiers cycles: ces composites ont des capacités irréversibles similaires, et des capacités lithiées au premier cycle proches de leurs capacités théoriques. Leurs pourcentages respectifs de Q_{th} au 3^e cycle sont encore très proches. Le comportement général des composites à 10 et 15% est très similaire jusqu'à 400 cycles (46% de Q_{th} rémanente). Néanmoins, après 900 cycles, c'est le composite le moins riche en carbone (10%) qui démontre la meilleure stabilité : elle est encore de 550 mAh.g⁻¹ après 900 cycles soit 44% de la capacité théorique contre 430 et 330 mAh.g⁻¹ pour les composites à 15 et 20% en carbone.

Tableau 3-8 : Comparaison entre les résultats électrochimiques pour les différentes teneurs en carbone.

	10%	15%	20%	25%
Capacité théorique Q_{th} (mAh.g ⁻¹)	1240	1207	1184	1159
% Capacité irréversible 1 ^{er} cycle	18%	19%	17%	22%
% Q_{th} au 1 ^{er} cycle de lithiation	96%	99%	97%	80%
% Q_{th} au 3 ^e cycle de lithiation	57%	58%	60%	45%
% Q_{th} au 400 ^e cycle de lithiation	46%	46%	39%	23%
% Q_{th} au 900 ^e cycle de lithiation	44%	34%	28%	12%
Perte par cycle (mAh.g ⁻¹ .cycle ⁻¹)	0,13	0,21	0,27	0,27

Pour étudier les phénomènes de dégradation des électrodes en cyclage, les profils niveaux haut et bas ont été calculés pour les différentes teneurs en carbone (Figure 3-20). La méthode de calcul et d'interprétation des profils niveaux haut et bas est donnée en Annexe 2.

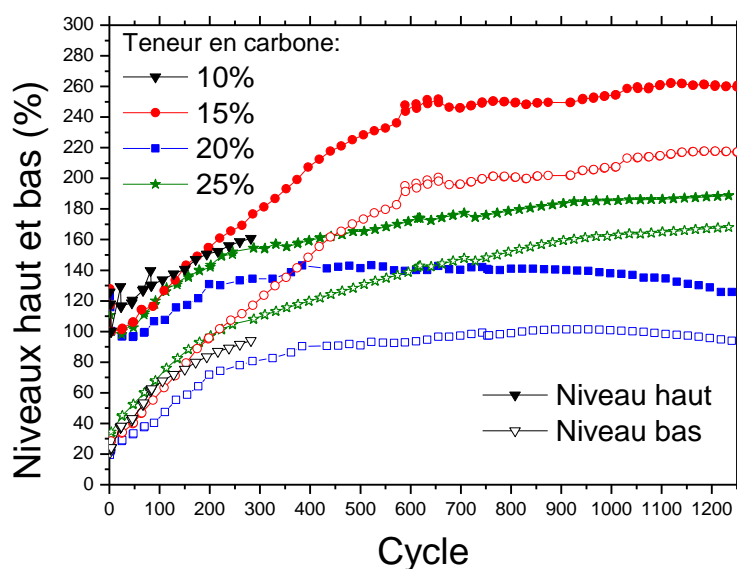


Figure 3-20 : Niveaux haut et bas en fonction du nombre de cycles pour différentes teneurs en carbone. (Les résultats après 300 cycles sur le composite à 10% en carbone ne sont pas donnés car peu fiables).

Les composites à 10 et 15% en carbone semblent avoir le même comportement en cyclage ; consommation irréversible et continue en lithium (augmentation du profil niveau bas

sensiblement parallèle à celle du niveau haut). Après 600 cycles, la pente du profil niveau bas du composite à 15% diminue, ce qui pourrait montrer une stabilisation relative de la SEI.

Les compositions les plus riches en carbone (20 et 25%) ont globalement un comportement semblable : SEI instable (augmentation continue du niveau bas) suivi par une baisse de la chargeabilité à partir de 300 cycles (diminution du niveau haut par rapport au niveau bas).

1.2.1.2 Réactivité des phases $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$ et silicium

Avant d'étudier la réactivité des matériaux composites vis-à-vis du lithium, celles de phases majoritaires $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$ et silicium ont été évaluées individuellement. Cette réactivité a été évaluée à partir des courbes dérivées de profils de capacité vs. tension, $Q(V)$. Ces profils ont été mesurés lors de la thèse de doctorat de Z. Edfouf [1].

Les dérivées des premier et troisième cycles des cyclages du $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$ sont données en Figure 3-21.

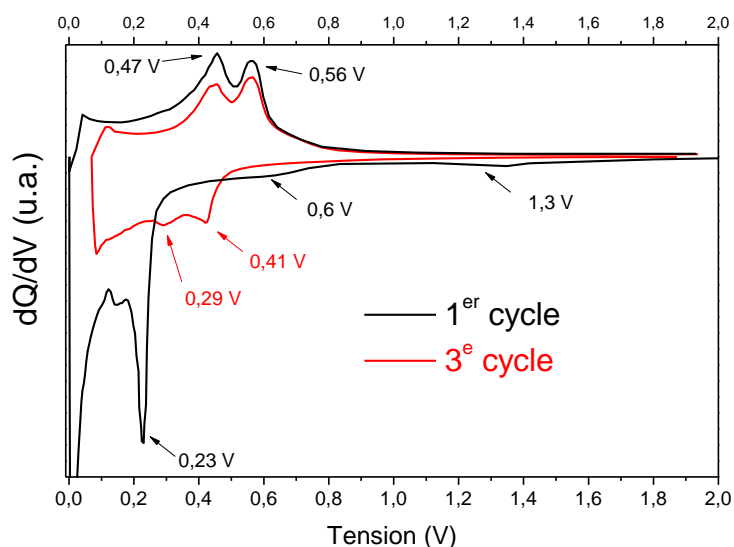


Figure 3-21 : Dérivées dQ/dE du $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$ broyé 20 h (données extraites de [1]).

Lors du premier cycle, deux pics cathodiques faibles et irréversibles sont observés à 1,3 et 0,6 V. Ils sont respectivement caractéristiques de la formation de la SEI et de la réduction de l'oxyde d'étain [8]. Ensuite, le pic cathodique à 0,23 V est attribué à l'activation du matériau et à la lithiation de la phase $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$ qui conduit à la formation de Li_7Sn_2 et du Ni. En effet il a été montré par spectroscopie Mössbauer, que lors de la première lithiation l'alliage Li_7Sn_2 est formé directement (il n'est précédé de la formation d'aucun autre type d'alliage Li-Sn). En décharge, l'alliage Li_7Sn_2 se décompose néanmoins en une phase moins riche en lithium. Deux pics

d'oxydation peuvent donc être observés [9]. Ici, deux pics anodiques sont observés à 0,47 V et 0,56 V. Ces pics indiquent donc la décomposition des alliages Li_7Sn_2 et Li_5Sn_2 . Lors du troisième cycle, les pics cathodiques à 0,29 V et 0,41 V sont attribués à la formation d'alliages d'étain Li-Sn à partir de la phase $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$ qui est reformée après chaque décharge [10].

Les dérivées des premier et troisième cycles galvanostatiques du silicium sont données en Figure 3-22. Lors du premier cycle, il n'y a en charge qu'un seul pic autour de 0,1 V. Ceci est cohérent avec l'amorphisation du silicium cristallin lors du premier cycle qui a été observé dans la littérature [11–13]. Les pics à 0,27 V et 0,47 V en courant anodique correspondent à la délithiation des alliages amorphes Li-Si. Lors du troisième cycle, les pics cathodiques à 0,30 V et 0,23 V correspondent à la formation d'alliages amorphes Li-Si. Ce comportement est couramment observé lors des tests électrochimiques sur le silicium amorphe [14–17].

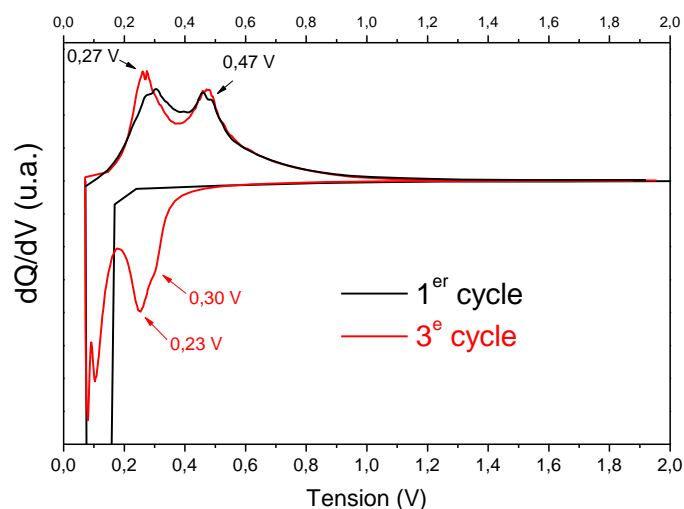


Figure 3-22 : Dérivées dQ/dV du silicium (données extraites de [1]).

Il est nécessaire de noter qu'à faible potentiel (~ 50 mV), la phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ cristalline peut se former [14,15]. Dans ce cas, la dérivée en délithiation sera différente et ressemblera à celle de la Figure 3-23 avec un pic anodique fin vers 0,45 V.

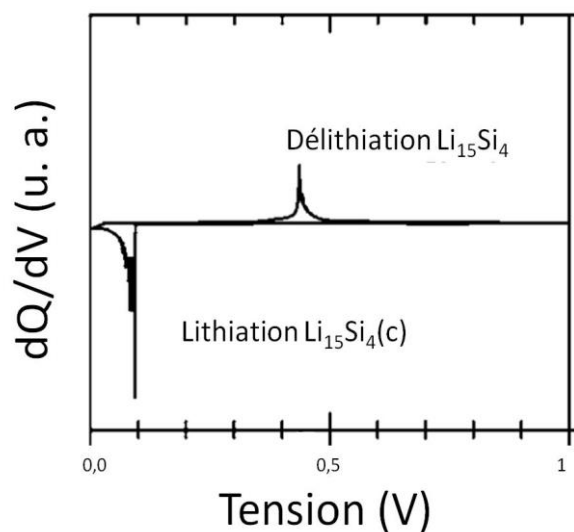


Figure 3-23 : Dérivée dQ/dV sur du silicium avec formation de $Li_{15}Si_4$ cristallin en dessous de 50 mV [14].

1.2.1.3 Réactivité des composites pendant le 1^{er} cycle

Les dérivées des profils de premier cycle pour les différentes teneurs en carbone sont données en Figure 3-24.

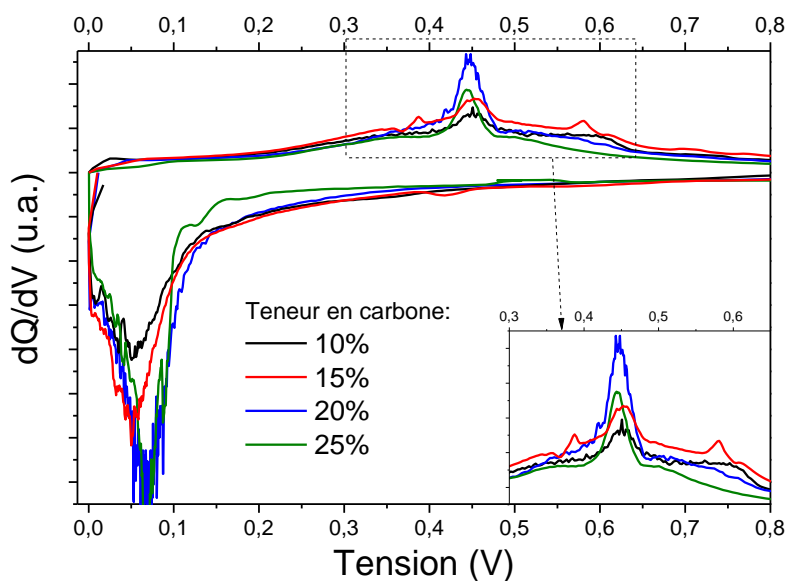


Figure 3-24 : Dérivées dQ/dV de premier cycle en fonction de la teneur en carbone.

Les dérivées révèlent un pic principal en décharge à 0,45 V pour toutes les teneurs en carbone. Il semble donc que du $Li_{15}Si_4$ soit formé étant donné la forme du pic. Un deuxième pic anodique moins intense apparaît à 0,55 V pour les teneurs les plus faibles en carbone. Il n'est pas

présent sur le composite le plus riche en carbone (25%). Ce pic correspond à la délithiation du $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$. La phase $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$ est moins réactive dans le composite le plus riche en carbone.

Pour confirmer cette observation, la contribution théorique à la capacité de chaque phase a été calculée et comparée à la différence entre la capacité théorique et la capacité réversible (1^{er} cycle) (Tableau 3-9).

Dans tous ces composites, du $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ est formé lors de la 1^{ère} lithiation, le silicium se lithie à la valeur utilisée dans le calcul de la capacité théorique. Il est probable que la différence entre la capacité théorique et expérimentale soit reliée à la phase $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$. Ainsi, dans le cas du 25% en carbone, la différence $Q_{\text{th}} - Q_{\text{rev}}$ est proche de la valeur de la capacité due au $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$. Ceci indiquera une faible lithiation de la phase $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$ dans ce composite.

Tableau 3-9 : Contribution de chaque phase à la capacité théorique des différents composites.

Teneur en carbone	10%	15%	20%	25%
Capacité théorique Q_{th} (mAh.g ⁻¹)	1240	1209	1184	1159
Capacité due au silicium (mAh.g ⁻¹)	695	677	662	638
Capacité due au $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$ (mAh.g ⁻¹)	486	455	436	425
Capacité due au carbone (mAh.g ⁻¹)	34	48	63	72
Capacité due à l'aluminium (mAh.g ⁻¹)	25	30	23	24
Capacité réversible Q_{rev} 1 ^{er} cycle (mAh.g ⁻¹)	985	995	956	702
$Q_{\text{th}} - Q_{\text{rev}}$	255	214	228	457

1.2.1.4 Réactivité des composites pendant le cyclage

Les dérivées des cycles 3, 100, 400 et 900 ont été étudiées pour analyser l'évolution de la réactivité des phases formant le composite avec le cyclage électrochimique (Figure 3-25).

Lors du troisième cycle, les pics en réduction ne sont pas facilement identifiables, quelque soit la teneur en carbone. Ils sont situés entre 0,15 et 0,35V ce qui peut correspondre aux lithiations des phases $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$ et Si. L'identification des pics en oxydation est plus aisée. Il y a trois pics principaux à 0,27 V, 0,47V et 0,56V qui correspondent à la décomposition des alliages Li-Si (pour le 1^{er} et le 2^e) et à celle des alliages Li-Sn (pour le 2^e et le 3^e). Les trois pics sont présents pour les composites à 10, 15 et 20% en carbone même si le premier est assez faible pour les teneurs à 10 et 15%. Le pic à 0,56V n'est pas présent pour le composite à 25% en carbone, ce qui confirme le manque de réactivité de la phase $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$ avec cette composition. Dans le composite à 20%, ce pic est aussi moins marqué que dans composites ayant des teneurs en carbone plus faibles.

Au 100^e cycle, des pics en réduction apparaissent pour le 10% en carbone à 0,39 V, 0,48 V, et 0,62 V (ils sont aussi présents dans le cyclage du composite à 15%). Ces pics correspondent aux potentiels de formation d'alliage Li-Sn à partir d'étain libre [18]. La présence de ces pics indiquerait qu'après une centaine de cycles la restauration de la phase $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$ lors de la delithiation du composite est incomplète. De ce fait, de l'étain libre est disponible pour la lithiation. L'absence de ces pics sur les composites à 20 et 25% peut s'expliquer par la réactivité moins importante de la phase $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$ dans ces composites. En oxydation, la réactivité est sensiblement la même qu'après 3 cycles.

Après 400 cycles, les pics observés sont les mêmes mais ils sont plus larges. L'insertion du lithium dans le matériau se comporte de plus en plus comme une solution solide avec une lithiation progressive du composite. Ceci peut être dû à une délithiation partielle et non-homogène du matériau et à une micro-polarisation des particules (cohérente avec la perte de capacité). Les différentes particules du matériau vont réagir à des potentiels différents mais proches. Cela montre une fatigue globale du matériau. Après 900 cycles, cette tendance se confirme puisque les pics ne se différencient presque plus.

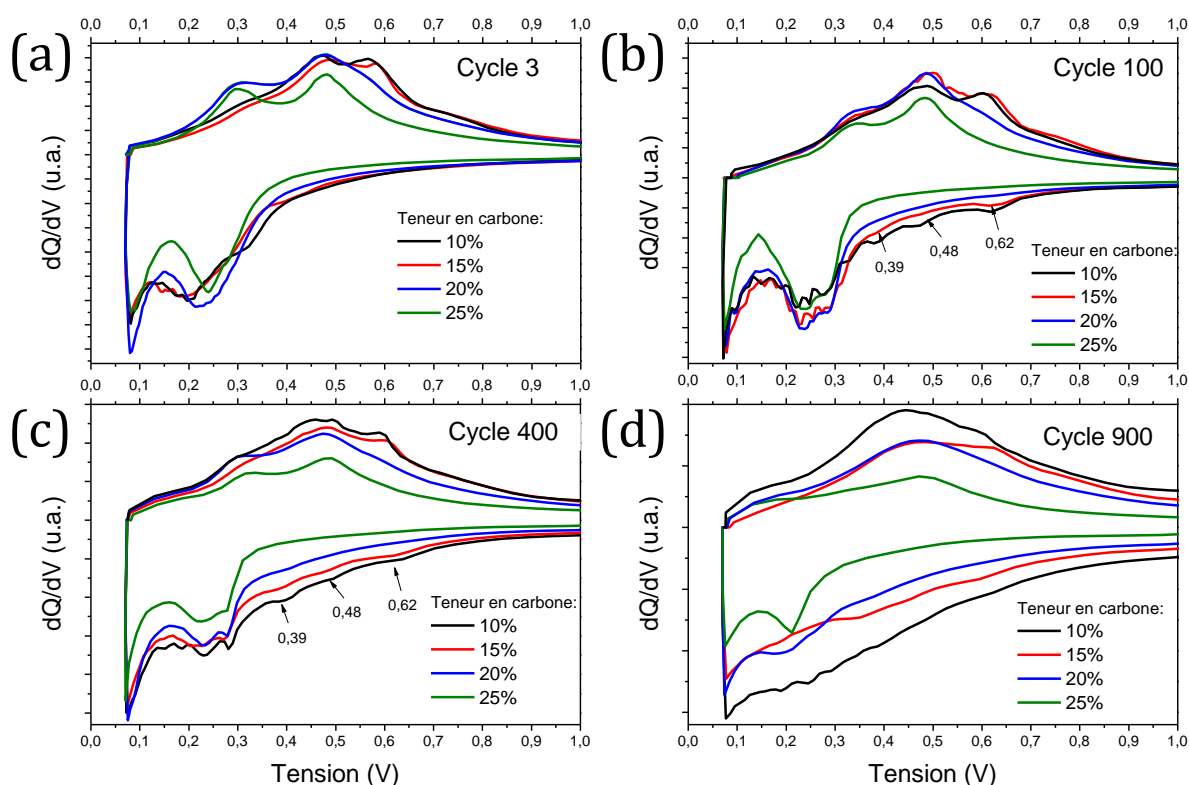


Figure 3-25 : Dérivées des profils $Q(V)$ en fonction de la teneur en carbone pour les cycles (a) 3, (b) 100, (c) 400 et (d) 900.

1.2.2 Influence du temps de broyage

Le composite à 25% en carbone broyé 45 h (cf. paragraphe 1.1.2.2) a été cyclé électrochimiquement pour déterminer si l'augmentation du temps de broyage permet d'améliorer les résultats électrochimiques par rapport au composite à 25% en carbone broyé 20 h. La comparaison entre ces résultats est donnée en Figure 3-26 et dans le Tableau 3-10.

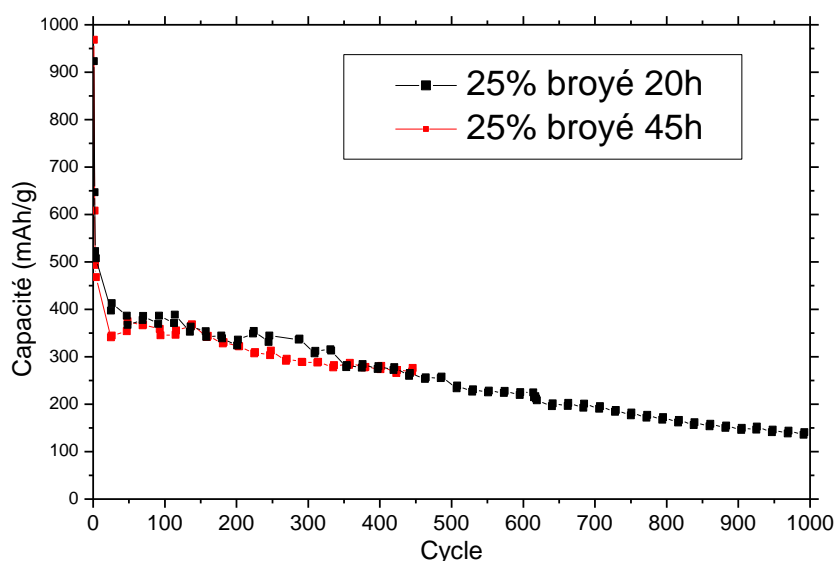


Figure 3-26 : Capacités en fonction du nombre de cycles pour le composite à 25% en carbone broyé 20 et 45 h.

Les résultats électrochimiques pour ces deux composites sont extrêmement proches. L'augmentation du temps de broyage, qui entraîne une diminution de la taille des cristallites (Figure 3-6) n'a pas amélioré les performances électrochimiques obtenues avec cette composition.

Tableau 3-10 : Comparaison des résultats électrochimiques du composite à 25% en carbone pour les deux temps de broyage.

	broyé 20 h	broyé 45 h
Capacité théorique Q_{th} (mAh.g ⁻¹)		1135
Capacité irréversible 1 ^{er} cycle	23%	27%
% Q_{th} au 1 ^{er} cycle de lithiation	81%	94%
Capacité au 3 ^e cycle de lithiation (mAh.g ⁻¹)	510	490
Capacité au 25 ^e cycle de lithiation (mAh.g ⁻¹)	410	346
% Q_{th} au 400 ^e cycle de lithiation	280	280

La réactivité du composite pour ces deux temps de broyage a été étudiée. Les dérivées de certains cycles sont données en Figure 3-27. La réactivité pour ces deux composites est très similaire. Toutefois, une légère polarisation pour le composite broyé 45 h est observée sur le 3^e cycle et un pic en oxydation plus développé à 0,30 V est observé sur celui broyé 20 h à tous les cycles. Ce pic est attribué à la décomposition du silicium amorphe. Néanmoins ces différences ne sont pas flagrantes et peuvent s'expliquer par la dispersion des mesures.

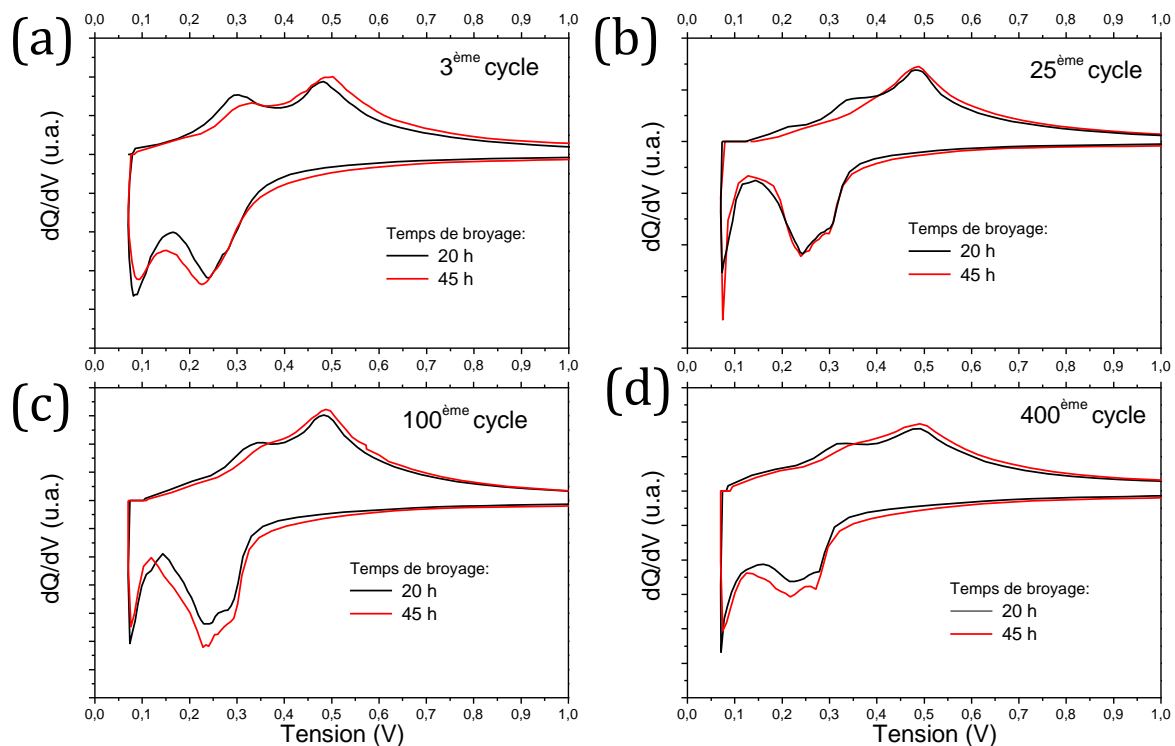


Figure 3-27 : Dérivées des profils $Q(V)$ en fonction de la teneur en carbone pour les cycles (A) 3, (B) 25, (C) 100 et (D) 400.

1.3 Récapitulatif

Dans cette partie, l'influence de la teneur en carbone et du temps de broyage sur les propriétés structurales et électrochimiques des matériaux composites a été étudiée. Plusieurs constatations ont été faites :

- Le carbone a une forte influence sur la vitesse de nanostructuration des phases majoritaires $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$ et silicium lors du broyage. Ce constat est exacerbé pour le composite le plus riche en carbone (25%) pour lequel le temps de broyage doit être prolongé à 45 h pour obtenir une réduction significative de la taille de cristallite.
- Les différentes phases n'ont pas le même comportement mécanique lors du broyage. Le silicium se comporte comme un matériau fragile (rupture des liaisons covalentes et amorphisation partielle) alors que le $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$, le carbone et

l'aluminium ont un comportement plus ductile. De plus, la microstructure des composites après broyage est caractéristique des mélanges fragile-ductile : la matrice contenant le matériau ductile entoure les particules fragiles (voir chapitre 2 paragraphe 1.2).

- La matrice apparaît au fil du broyage. Sur le composite à 15%, 20 h de broyage sont nécessaires pour voir la formation de la structure silicium-matrice. 45 heures de broyage ne sont pas suffisantes pour former cette structure dans le composite le plus riche en carbone. Ce dernier empêche l'agglomération de la matrice.
- Les tests électrochimiques des composites à 10 et 15% en carbone ont donné les meilleurs résultats en termes de capacité et de stabilité au cyclage. La teneur de 15% en carbone a été choisie comme référence dans la suite de ce manuscrit.
- La formation d'une matrice homogène à l'échelle nanométrique est un paramètre clé dans l'obtention de résultats électrochimiques satisfaisants. La non-réactivité dans la phase $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$ semble liée à l'absence de matrice dans le composite à 25%. En effet, la diminution de la taille des cristallites avec 45 h de broyage n'a pas apporté d'amélioration des performances électrochimiques. On voit donc ici, que les mauvaises performances ne sont pas dues à la taille des cristallites mais à l'absence de matrice homogène.

2 Influence du taux de silicium

L'objectif de ce paragraphe est d'étudier l'influence de la teneur en silicium sur les propriétés structurales et électrochimiques des composites. Pour ce faire, plusieurs composites avec différents taux de silicium ont été synthétisés et caractérisés électrochimiquement. Les différentes compositions étudiées sont données dans le Tableau 3-11.

Tableau 3-11 : Compositions des différents composites étudiés en fonction de la teneur en silicium.

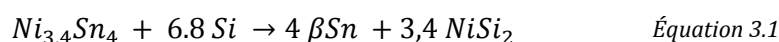
Teneur en silicium (nom du composite)	Composition massique	Composition atomique
10%	$\text{Ni}_{0,22}\text{Sn}_{0,52}\text{Si}_{0,10}\text{Al}_{0,03}\text{C}_{0,13}$	$\text{Ni}_{0,16}\text{Sn}_{0,18}\text{Si}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{C}_{0,46}$
20% (<i>Teneur de référence</i>)*	$\text{Ni}_{0,19}\text{Sn}_{0,46}\text{Si}_{0,19}\text{Al}_{0,03}\text{C}_{0,13}$	$\text{Ni}_{0,13}\text{Sn}_{0,15}\text{Si}_{0,26}\text{Al}_{0,04}\text{C}_{0,42}$
30%	$\text{Ni}_{0,16}\text{Sn}_{0,38}\text{Si}_{0,30}\text{Al}_{0,03}\text{C}_{0,13}$	$\text{Ni}_{0,10}\text{Sn}_{0,11}\text{Si}_{0,37}\text{Al}_{0,04}\text{C}_{0,38}$

* La teneur de 20% en silicium correspond au composite au 15% en carbone de l'étude précédente

2.1 Caractérisations structurales

2.1.1 Identification et nanostructuration des phases cristallines par DRX

L'échantillon à 10% en silicium a été analysé par diffraction des rayons X tout au long du broyage (Figure 3-28). Les diffractogrammes en fonction du temps de broyage sont assez similaires à ceux obtenus précédemment : conservation des phases silicium et $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$ et élargissement des pics de diffraction. Une différence notable est néanmoins observée : après 20 h de broyage, il n'y a pas d'étain libre distinguable par rayons X. Ceci s'explique car il y a moins de silicium disponible pour réagir avec le nickel selon la réaction de l'Équation 3.1.



De plus, les valeurs de paramètres de maille de la phase $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$ (Tableau 3-12) sont très proches des valeurs de la littérature pour la phase $\text{Ni}_{3,39}\text{Sn}_4$ (cf. Chap 2 paragraphe 2.1.4). La phase ne s'est donc pas appauvrie en nickel. Ceci montre une faible réactivité entre la phase $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$ et le silicium. L'absence d'étain libre est, à priori, avantageuse pour les propriétés électrochimiques car le NiSi_2 est peu réactif face au lithium.

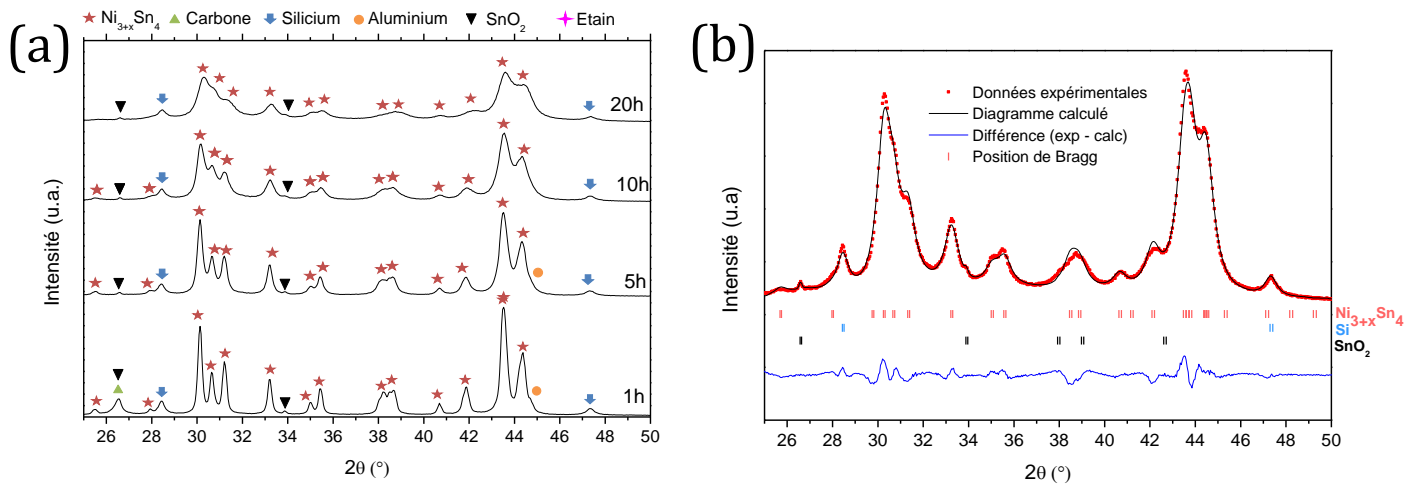


Figure 3-28 : (a) Diffractogrammes en fonction du temps de broyage du composite à 10% en silicium, (b) Diffractogramme ajusté par analyse Rietveld du composite à 10% en silicium broyé 20 h.

Tableau 3-12 : résultats de l'affinement Rietveld du composite à 10% en silicium broyé 20 h. Entre parenthèses sont donnés les écarts-type pour les derniers chiffres significatifs. Les données en gras n'ont pas été affinées.

Phase	Groupe d'espace	Quantité de phase (%m)	Paramètres de maille			$\beta(^{\circ})$	Volume de maille (Å ³)	x dans Ni _{3+x} Sn ₄	R_B	R_{wp}
			a (Å)	b (Å)	c (Å)					
Ni _{3+x} Sn ₄	<i>C2/m</i>	88 (4)	12,386 (3)	4,070 (1)	5,205(1)	104,23 (2)	254,4 (1)	0,24(2)	1,87	
Si	<i>Fd3m</i>	11 (2)	5,432 (2)				160,1 (1)		5,07	8,16
SnO ₂	<i>P4₂/mnm</i>	1 (1)	4,740 (2)		3,184 (3)		71,6(1)		8,27	

Les diffractogrammes en fonction du temps de broyage pour le composite à 30% en silicium sont représentés dans la Figure 3-29. Avec cette composition, de l'étain apparaît en quantité importante (~5%) dès 5 h de broyage. Il y a une plus forte probabilité que le silicium réagisse avec le nickel dans ce composite que dans celui à 10% en silicium. Cette réaction se produit dès 5 h de broyage. Après 20 h de broyage la forme des pics est différente de celles obtenues précédemment (intensités relatives des pics à 31° et à 44,5°). Pour comprendre ce qu'il se passe lors du broyage, les analyses Rietveld précises des composites broyés 10 et 20 h vont être étudiées dans la suite de ce paragraphe.

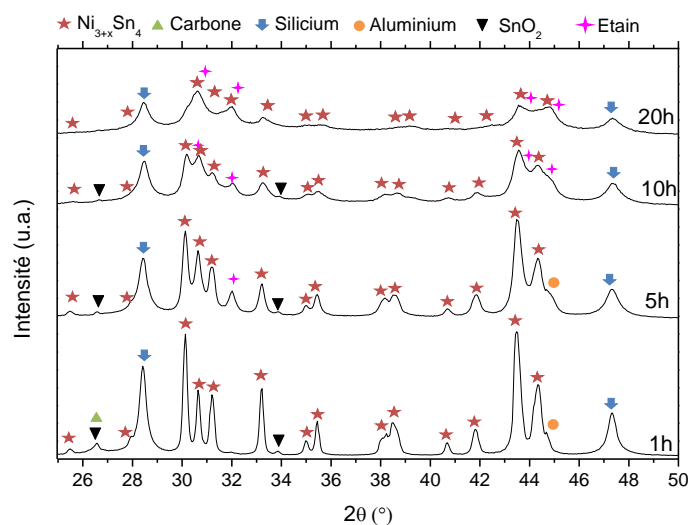


Figure 3-29 : Diffractogrammes en fonction du temps de broyage du composite à 30% en silicium

L'affinement du composite à 30% en silicium broyé pendant 10 h est donné dans la Figure 3-30. Les phases utilisées dans cet affinement sont $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$, Si, SnO_2 et Sn. Il apparaît clairement dans cet affinement la présence d'un pic de diffraction supplémentaire à $\sim 39^\circ$, non prise en compte dans l'ajustement.

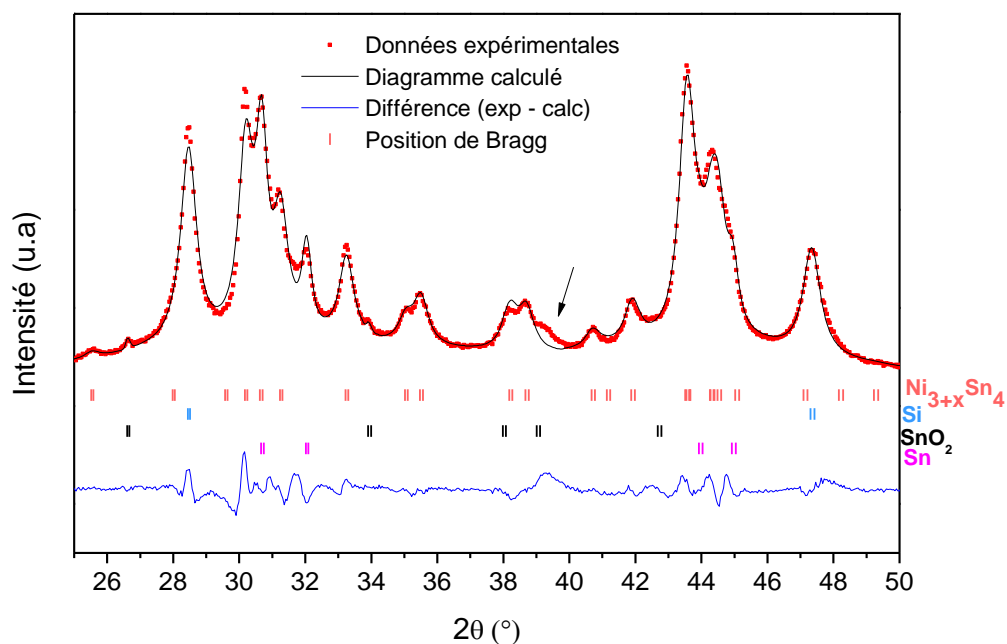


Figure 3-30 : Diffractogramme ajusté par analyse Rietveld du composite à 30% en silicium broyé 10 h avec la phase $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$ (la flèche indique une phase non affinée ici)

Tableau 3-13 : résultats de l'affinement Rietveld du composite à 30% en silicium broyé 10 h. Entre parenthèses sont donnés les écarts-type pour les derniers chiffres significatifs. Les données en gras n'ont pas été affinées.

Phase	Groupe d'espace	Quantité de phase (% _m)	Paramètres de maille			$\beta(^{\circ})$	Volume de maille (Å ³)	x dans Ni _{3+x} Sn ₄	R_B	R_{wp}	χ^2
			a (Å)	b (Å)	c (Å)						
Ni _{3+x} Sn ₄	<i>C2/m</i>	51 (1)	12,432 (3)	4,070 (1)	5,207 (1)	103,84 (2)	256,2 (1)	0,08(1)	3,01		
Si	<i>Fd$\bar{3}m$</i>	43 (1)	5,431 (1)				160,34 (5)		2,16		
SnO ₂	<i>P4₂/mnm</i>	1 (1)	4,733 (3)		3,183 (4)		71,4 (1)		8,71	11,3	8,08
Sn	<i>I4₁/amd</i>	5 (1)	5,826 (2)		3,188 (1)		108,23 (6)		2,49		

Après recherche, le composé Ni_{3,02}Sn₄ a été identifié comme pouvant correspondre au pic non indexé dans la figure précédente. Le taux d'occupation de la phase Ni_{3+x}Sn₄ peut être estimé d'après une corrélation établie dans l'article de Furuseth [19] entre les paramètres de maille et le taux d'occupation. Il est ici de 0,55. L'ajustement du diffractogramme avec deux compositions Ni_{3+x}Sn₄ (x = 0,55 et x = 0,02) est représenté dans la Figure 3-31. Les paramètres de maille du composé Ni_{3,02}Sn₄ n'ont pas été affinés pour éviter qu'ils ne dérivent vers ceux de Ni_{3,55}Sn₄.

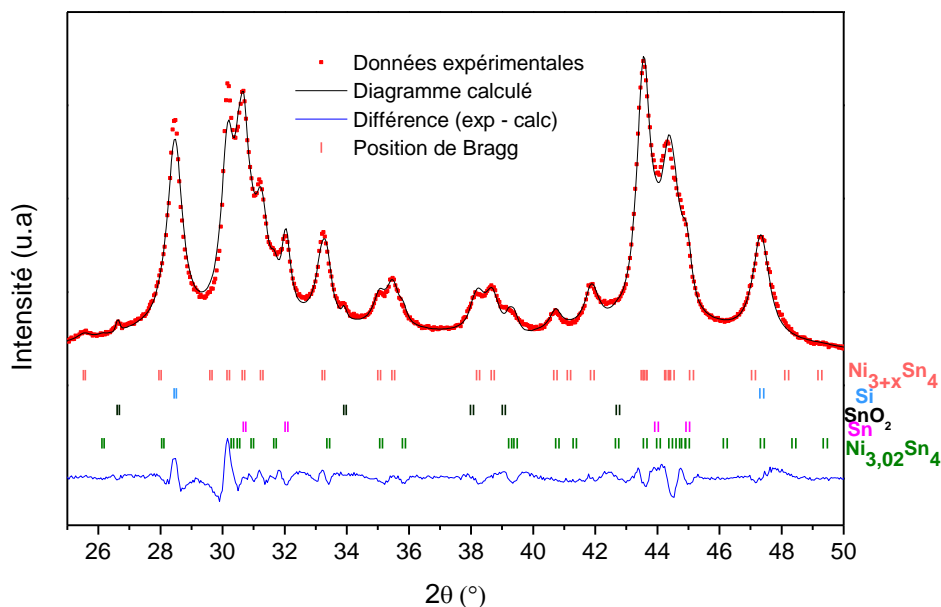


Figure 3-31 : Diffractogramme ajusté par analyse Rietveld du composite à 30% en silicium broyé 10 h avec les phases Ni_{3+x}Sn₄ et Ni_{3,02}Sn₄.

Tableau 3-14 : résultats de l'affinement Rietveld du composite à 30% en silicium broyé 10 h. Entre parenthèses sont donnés les écarts-type pour les derniers chiffres significatifs. Les données en gras n'ont pas été affinées.

Phase	Groupe d'espace	Quantité de phase (% _m)	Paramètres de maille			$\beta(^{\circ})$	Volume de maille (Å ³)	x dans Ni _{3+x} Sn ₄	R_B	R_{wp}	χ^2
			a (Å)	b (Å)	c (Å)						
Ni _{3,55} Sn ₄	<i>C2/m</i>	46 (1)	12,427 (3)	4,075 (1)	5,211 (1)	103,83 (2)	256,2 (1)	0,08 (1)	2,44		
Si	<i>Fd3m</i>	43 (1)	5,431 (1)				160,34 (5)		2,12		
SnO ₂	<i>P4₂/mnm</i>	1 (1)	4,733 (3)		3,183 (4)		71,4 (1)		8,99	9,7	5,99
Sn	<i>I4₁/amd</i>	5 (1)	5,825 (2)		3,183 (2)		108,23 (6)		2,23		
Ni _{3,02} Sn ₄	<i>C2/m</i>	5 (1)	12,2376	4,0625	5,2197	104,98			4,72		

Le fait d'introduire deux compositions appartenant à la phase Ni_{3+x}Sn₄ améliore la qualité de l'ajustement comparé à celui de la Figure 3-30. Le pic à 39,5° correspond bien à la formation du composé Ni_{3,02}Sn₄. Il apparaît à hauteur de 5% massique. Précédemment a été observée la formation de cette composition en raison de l'appauvrissement progressif en nickel de la phase Ni_{3+x}Sn₄, mais deux compositions différentes n'ont jamais été observées de manière simultanée dans un échantillon. Ceci indiquerait que l'appauvrissement en nickel ne se fait pas de manière homogène dans ce composite; certaines particules restent riches en nickel pendant que d'autres s'appauvrissent en réagissant avec le silicium.

Après 20 h de broyage, il n'y a plus besoin d'utiliser deux compositions Ni_{3+x}Sn₄ pour ajuster le diffractogramme (Figure 3-32). Les paramètres de maille du composé de départ Ni_{3+x}Sn₄ (x=0,23) tendent vers ceux de la limite inférieure pour la sur-stœchiométrie en nickel : Ni_{3,02}Sn₄. Il y a donc eu un appauvrissement en nickel global de la phase Ni_{3+x}Sn₄ qui se traduit par la production probable de NiSi₂.

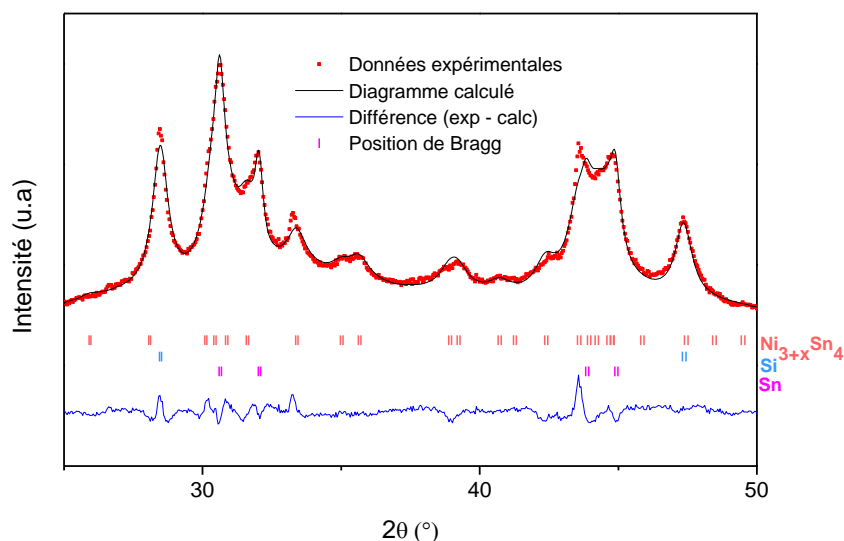


Figure 3-32 : Diffractogramme ajusté par analyse Rietveld du composite à 30% en silicium broyé 20 h.

Tableau 3-15 : Résultats de l'affinement Rietveld du composite à 30% en silicium broyé 20 h. Entre parenthèses sont donnés les écarts-type pour les derniers chiffres significatifs. Les données en gras n'ont pas été affinées.

Phase	Groupe d'espace	Quantité de phase (% _m)	Paramètres de maille			$\beta(^{\circ})$	Volume de maille (Å ³)	x dans Ni _{3+x} Sn ₄	R_B	R_{wp}	χ^2
			a (Å)	b (Å)	c (Å)						
Ni _{3+x} Sn ₄	<i>C2/m</i>	56 (3)	12,274 (6)	4,050 (2)	5,206(2)	104,64 (3)	250,4 (2)	0,23(3)	3,50		
Si	<i>Fd$\bar{3}m$</i>	39 (3)	5,429 (1)				160,1 (1)		6,48	11,30	4,94
Sn	<i>I4₁/amd</i>	5 (1)	5,838(2)		3,181(1)		108,48 (6)		2,80		

Comme précédemment, les tailles de cristallites des phases Si et Ni_{3+x}Sn₄ ont été calculées en fonction du temps de broyage (Figure 3-32). Pour le composite à 10% en silicium le paramètre relié à la taille de cristallites n'a pas pu être affiné car l'intensité des pics de diffraction du silicium était trop faible pour pouvoir obtenir cette information.

La diminution de la taille des cristallites lors du broyage se fait à la même vitesse quelque soit la teneur en silicium ; en effet, les courbes ont la même allure. La teneur en silicium n'influe donc pas sur la vitesse de nanostructuration.

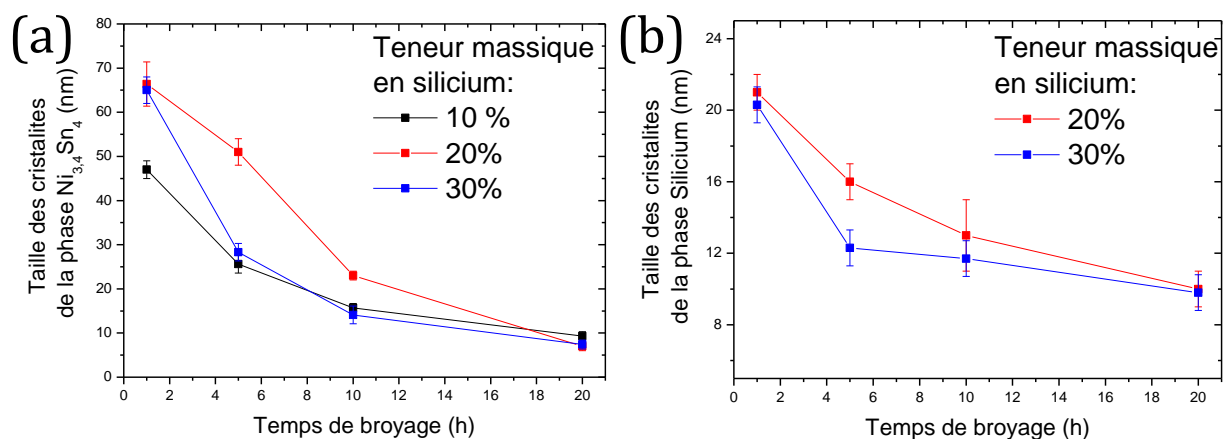


Figure 3-33 : Taille des cristallites des phases (a) $Ni_{3+x}Sn_4$ et (b) silicium en fonction de la teneur en silicium et du temps de broyage.

2.1.2 Morphologie et taille des particules

Le composite ayant une teneur en silicium de 10% et broyé pendant 20 h a été observé en coupe au MEB (Figure 3-34).

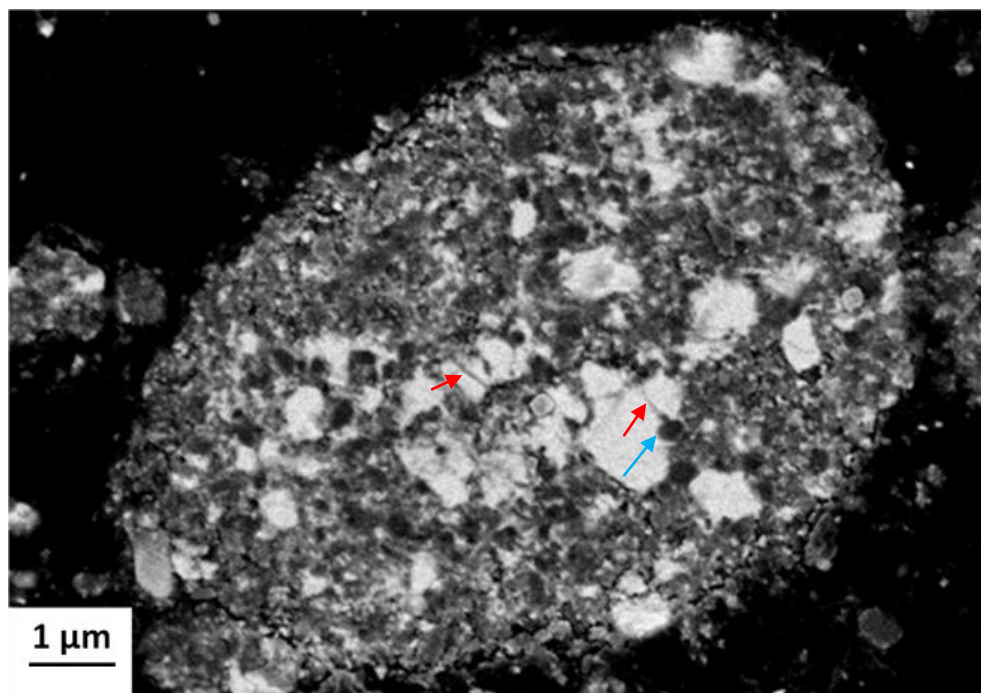


Figure 3-34 : Vue en coupe au MEB-BSE du composite à 10% en silicium broyé 20 h (électrons rétrodiffusés). Les flèches rouges indiquent des fissures dans l'intermétallique et la flèche bleue une particule de silicium.

Le composite à 10% en silicium présente un début de matrice : les particules rondes et foncées de silicium sont entourées d'une couronne grise. Toutefois, la matrice n'est pas homogène car il existe de larges particules de $Ni_{3+x}Sn_4$ (particules très claires). Le contour des particules de $Ni_{3+x}Sn_4$ est net avec des fissures à l'intérieur des particules (flèches rouges). Une des fissures semble être provoquée par la pénétration d'une particule de silicium à l'intérieur de

la particule d'intermétallique (flèche bleue). Cette image permet d'entrevoir le mécanisme régissant la formation de la matrice : fracture des particules de $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$ par le silicium en plus petits fragments puis mélange et soudage de ceux-ci avec les autres constituants de la matrice (carbone et aluminium). Le silicium agirait comment un agent abrasif lors du broyage. Ainsi, l'inhomogénéité de la matrice avec cette composition peut s'expliquer par une quantité en silicium insuffisante pour produire une fracturation efficace des particules d'intermétalliques.

La vue en coupe du composite broyé 20 h avec une teneur en silicium de 30% est donnée en Figure 3-35. Il y a ici des particules de silicium entourées d'un gris assez homogène (la matrice) avec quelques particules résiduelles plus claires de $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$ de faible taille. On observe aussi des particules de silicium d'une taille très importante de l'ordre du micromètre. Il est possible que ces grosses particules soient en réalité des agglomérats car la taille du silicium de départ est située autour de 200 nm. Néanmoins la microstructure de ce composite est assez similaire à celle du composite de référence à 20% en silicium (Figure 3-13 B).

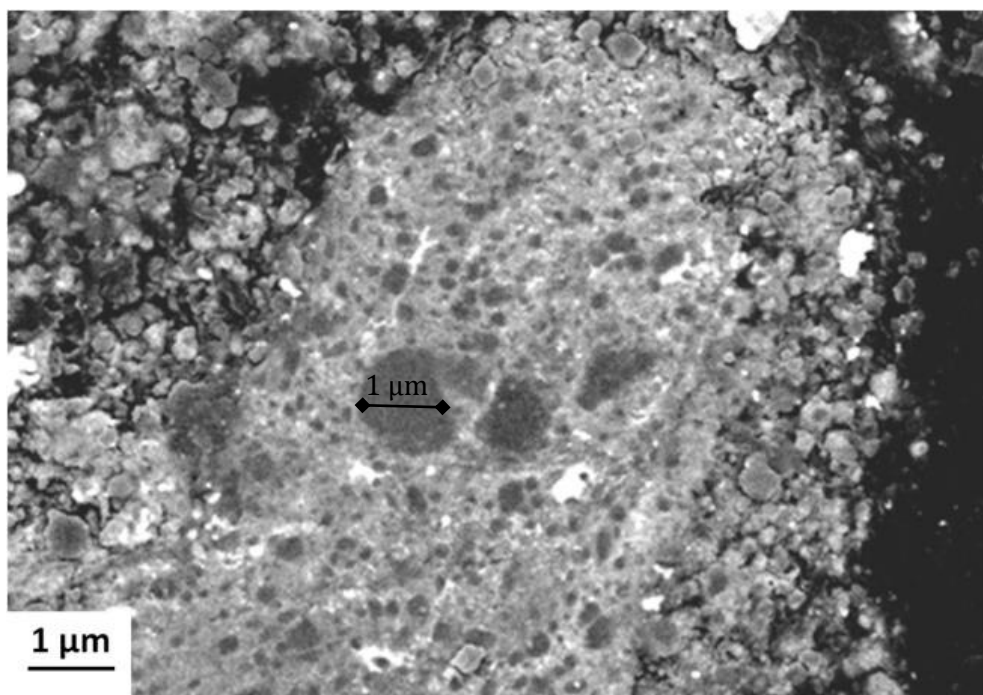


Figure 3-35 : Vue en coupe au MEB-BSE du composite à 30% en silicium broyé 20 h (électrons rétrodiffusés). Le trait de 1 μm indique la taille de la plus grosse particule de silicium.

2.2 Caractérisations électrochimiques

Les résultats des cyclages électrochimiques pour les trois teneurs en silicium sont donnés en Figure 3-36. La capacité du composite à 10% en silicium est plus faible que pour les autres compositions. On pourrait penser que ceci est dû simplement à la faible teneur en silicium. Pour

éclaircir ce point, nous avons comparé dans le Tableau 3-16 les capacités mesurées aux capacités théoriques pour chaque teneur en silicium. On peut constater que la faible capacité du composite à 10% en silicium n'est pas seulement due à la faible teneur en cet élément car seulement 83% de la capacité théorique est obtenue. De plus, il y a un fort irréversible sur le premier cycle. Les résultats sur ce composite sont médiocres puisqu'ils se situent autour de la capacité du graphite ($\sim 300 \text{ mAh.g}^{-1}$).

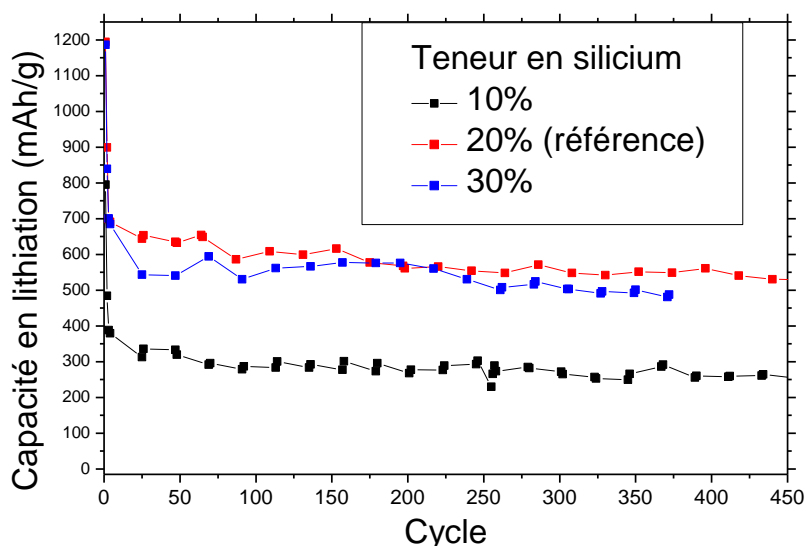


Figure 3-36 : Capacités en fonction du nombre de cycles pour les différentes teneurs en silicium : 10, 20 et 30% en silicium

Tableau 3-16 : Comparaison des résultats électrochimiques pour les différentes teneurs en carbone

	10%	20% (référence)	30%
Capacité théorique Q_{th} (mAh.g^{-1})	953	1207	1533
% Capacité irréversible 1 ^{er} cycle	28%	19%	17%
% Q_{th} au 1 ^{er} cycle de lithiation	83%	99%	77%
% Q_{th} au 3 ^e cycle de lithiation	41%	58%	46%
% Q_{th} au 50 ^e cycle de lithiation	33%	58%	35%
% Q_{th} au 350 ^e cycle de lithiation	26%	46%	32%

Le composite à 30% en silicium a des performances électrochimiques semblables à celles du composite de référence malgré sa capacité théorique plus élevée. On constate que seulement 77% de la capacité théorique est obtenue, une valeur beaucoup plus faible que pour le composite à 20% silicium qui produit 99% de capacité théorique lithiée lors de la première lithiation.

Les profils de niveaux haut et bas pour les trois teneurs en silicium sont donnés Figure 3-37. Les profils des composites les plus riches en silicium (20 et 30%) sont similaires : il y a une consommation irréversible continue en lithium mais avec une stabilité des capacités cyclées (différence entre le niveau haut et le niveau bas stable). Les profils du composite à 10% sont différents : il y a certes une consommation irréversible en lithium (pente du niveau bas similaire à celles des autres compositions) mais il y a aussi une diminution importante de la chargeabilité en cyclage (pente du niveau haut plus faible que celle du niveau bas).

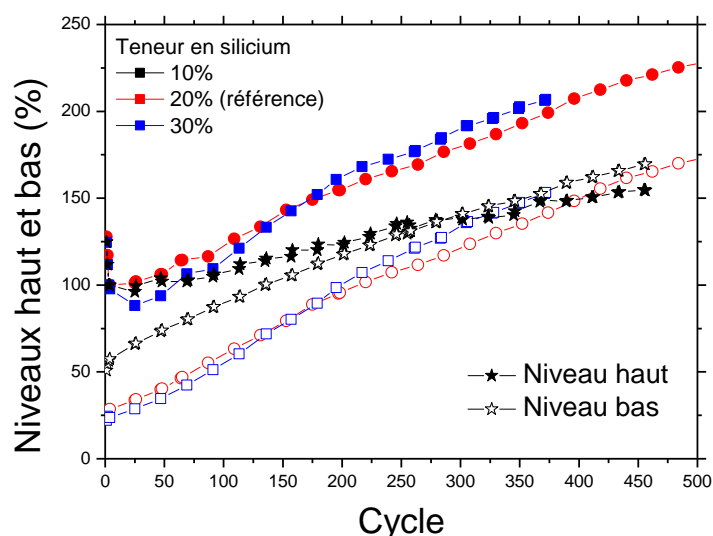


Figure 3-37 : Niveaux haut et bas en fonction du nombre de cycles pour les différentes teneurs en silicium : 10, 20 et 30% en silicium

Pour comprendre la différence de comportement électrochimique entre ces composites, les dérivées dQ/dE pour plusieurs cycles ont été tracées (Figure 3-38).

Quelque soit le cycle, les composites à 20 et 30% en silicium ont une réactivité électrochimique assez proche, les pics ainsi que leur intensité se superposent. Sur le premier cycle, deux pics sont présents en oxydation à 0,7 et 0,78 V. Ces pics correspondent à la délithiation de l'étain [16]. C'est probablement la délithiation de l'étain libre présent avant le cyclage qui est responsable de la présence de ces pics. Le cyclage du composite à 10% en silicium présente les pics caractéristiques des lithiations du silicium et du $Ni_{3+x}Sn_4$ mais à des intensités beaucoup plus faibles que pour les autres compositions.

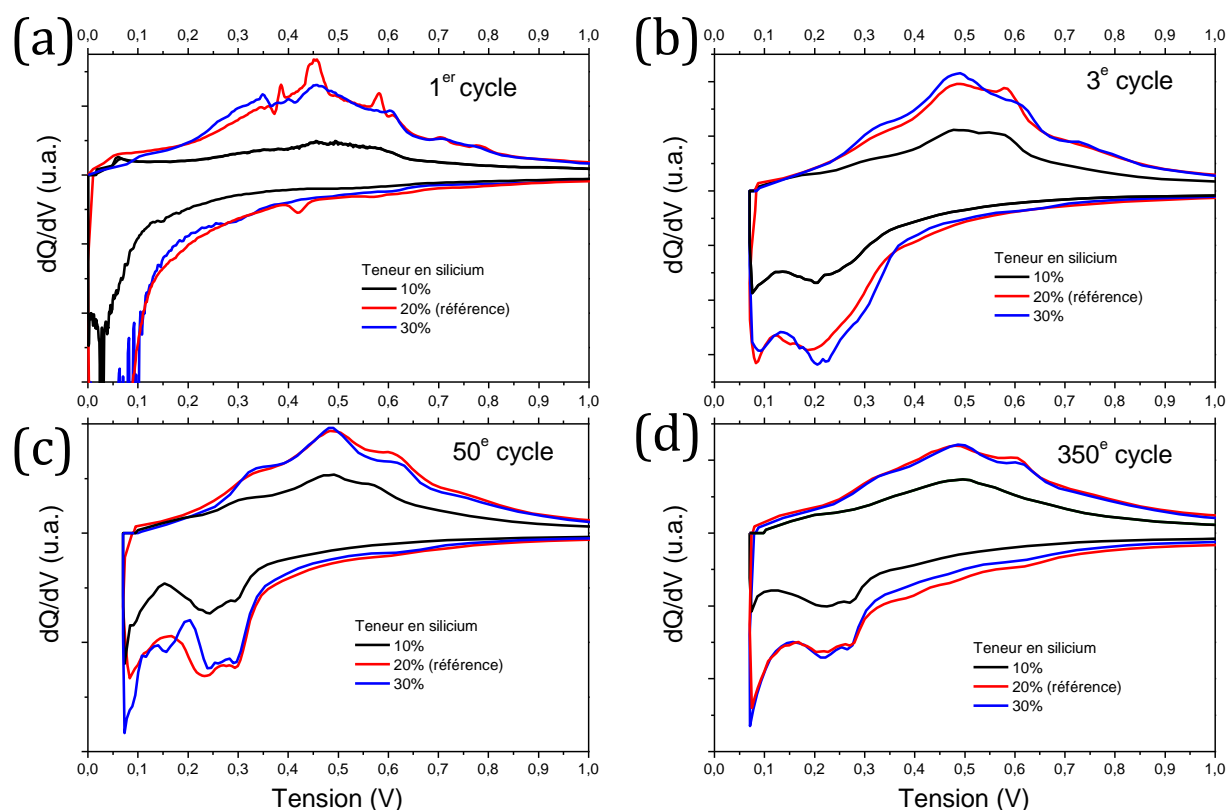


Figure 3-38 : Dérivées dQ/dE de ces profils en fonction de la teneur en silicium pour les cycles (a) 1, (b) 3, (c) 50 et (d) 350.

La contribution théorique de chaque phase à la capacité pour chaque teneur en silicium est donnée dans le Tableau 3-17.

Tableau 3-17 : Contribution des phases dans la capacité des différents composites

Teneur en silicium	10%	20%	30%
Capacité théorique Q_{th} (mAh.g ⁻¹)	953	1207	1533
Capacité due au silicium (mAh.g ⁻¹)	360	677	1080
Capacité due au $Ni_{3+x}Sn_4$ (mAh.g ⁻¹)	514	455	375
Capacité due au carbone (mAh.g ⁻¹)	48	48	48
Capacité due à l'aluminium (mAh.g ⁻¹)	30	30	30
Capacité réversible Q_{rev} 1 ^{er} cycle (mAh.g ⁻¹)	572	995	966
$Q_{th} - Q_{rev}$	381	214	657

La part de capacité due à la phase $Ni_{3+x}Sn_4$ est très importante dans le composite à 10% en silicium (> à 50% de la capacité théorique). Il a été montré dans le paragraphe 1.2.1.3 de ce chapitre, que la phase $Ni_{3+x}Sn_4$ ne réagit dans sa totalité dans les composites ce qui expliquerait la faible capacité de ce composite qui a une teneur faible en silicium (peu de capacité due à la

phase silicium). La faible réactivité de la phase $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$ peut être reliée à la taille des particules d'intermétalliques qui sont encore élevées après 20h de broyage (voir Figure 3-34)

A contrario, dans le composite le plus riche en silicium, la capacité théorique due à cet élément est très importante. Malgré cela la part de capacité non utilisée par rapport à la capacité théorique est très importante (657 mAh.g^{-1}). Il semble clair qu'il y a une partie du silicium qui est rendue inaccessible à la lithiation.

2.3 Récapitulatif

Dans cette partie, l'influence de la teneur en silicium et du temps de broyage sur les propriétés structurales et électrochimiques a été étudiée. Plusieurs constatations ont été faites :

- Contrairement au carbone, la teneur en silicium a une faible influence sur la vitesse de nanostructuration des phases cristallines $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$ et Si lors du broyage
- On a mis en évidence des inhomogénéités chimiques dans la phase $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$ au cours du broyage du composite le plus riche en silicium. Globalement un appauvrissement en nickel de la phase $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$ est observé lors du broyage des composites.
- L'augmentation de la teneur en silicium favorise la réactivité de cet élément avec la phase $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$: une quantité plus importante d'étain libre est détectée dans le composite le plus riche en silicium.
- La teneur en silicium a une influence sur la formation d'une matrice homogène à l'échelle nanométrique. Pour des faibles teneurs en silicium (10%), cette matrice n'a pas pu être obtenue. Au contraire, à fortes teneurs en silicium (30%), la matrice homogène est formée mais le silicium forme des agglomérats.
- La teneur de référence à 20% en silicium apporte les meilleurs résultats électrochimiques. C'est la composition qui obtient les meilleures performances comparé aux capacités théoriques. Néanmoins, la teneur en silicium ne semble pas avoir d'influence sur la stabilité en cyclage.
- Les mauvaises performances des teneurs extrêmes en silicium semblent être dues à des phénomènes différents :
 - Dans le composite à 10% en silicium: La matrice inhomogène et la présence de grosses particules de $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$ empêche la lithiation complète du composite, notamment de la phase $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$.
 - Dans le composite à 30% en silicium : la quantité de phase NiSi_2 produite lors du broyage est plus importante que pour les autres teneurs en silicium. Cette phase est peu active face au lithium et est donc de la

capacité perdue par rapport à du silicium libre. De plus la formation d'agglomérats dans ce composite peut rendre du silicium inaccessible à la lithiation.

3 Résumé de ce chapitre

L'objectif de ce chapitre a été la détermination de la composition optimale dans ce composite en faisant varier les taux en carbone et en silicium. Les caractérisations structurales faites sur ces différents composites sont résumées dans le Tableau 3-18. Trois paramètres ont été considérés dans ce tableau : l'obtention d'une matrice homogène, le pourcentage massique d'étain libre produit durant le broyage ainsi que la taille des cristallites de la phase $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$ après le broyage.

Tableau 3-18 : Récapitulatif des caractérisations structurales en fonction des teneurs en silicium et en carbone

Matrice Quantité d'étain libre (%_m) Taille des cristallites de la phase $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$				
Carbone Silicium	10%	15%	20%	25% broyé 20h ou 45h
10%		Matrice très hétérogène 0% Sn libre 9 nm		
20%	Matrice homogène 1% Sn libre 8 nm	Matrice homogène 1% Sn libre 7 nm	Matrice hétérogène 1% Sn libre 10 nm	Absence de matrice 1% Sn libre 20h : 50 nm 45h : 12 nm
30%		Matrice homogène 5% Sn libre 7 nm		

Quand ce n'est pas précisé, les composites considérés ont été broyés 20 h

Le Tableau 3-19 dresse un récapitulatif des résultats électrochimiques obtenus avec ces composites. L'objectif étant de déterminer quels sont les paramètres structuraux clés dans l'obtention de bons résultats électrochimiques.

Un des éléments primordial semble être l'obtention d'une matrice de composition homogène à l'échelle sub-micrométrique : les trois composites qui ont une matrice hétérogène ont des problèmes de chargeabilité ainsi qu'une mauvaise réactivité de la phase intermétallique en cyclage électrochimique. Ceci laisse entrevoir un double rôle pour la matrice : permettre la lithiation complète des particules de $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$ grâce à leur petite taille, et accommoder les variations de volume des particules de silicium lors de leur lithiation réversible. Concernant ce dernier point, il est fort probable que la baisse de chargeabilité soit due à une perte de contact électrique entre la matrice et le silicium lors du cyclage.

Le deuxième paramètre structural clé est la limitation de la production d'étain libre lors du broyage. En effet le composite à 30% en carbone malgré une matrice homogène obtient de

mauvais résultats en cyclage électrochimique (comparé à sa capacité théorique). Ceci peut s'expliquer par la proportion plus importante en étain libre mesurée après le broyage ($\sim 5\%$). La présence de cette phase est révélatrice de la production d'une phase NiSi_2 qui est peu réactive face au lithium et va alors rendre inaccessible une partie du silicium à la lithiation.

Tableau 3-19 : Récapitulatif des caractérisations électrochimiques en fonction des teneurs en silicium et en carbone

Capacité théorique (mAh.g^{-1}) Capacité réversible sur le premier cycle (mAh.g^{-1}) Problèmes de stabilité Réactivité des phases $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$ et Si				
Carbone Silicium	10%	15%	20%	25% broyé 20h ou 45h
10%		953 572 Consommation irréversible de lithium Problème de chargeabilité $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$: ☹ Si : ☹		
20%	1240 985 Consommation irréversible de lithium $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$: ☺ Si : ☺	1207 995 Consommation irréversible de lithium $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$: ☺ Si : ☺	1184 956 Consommation irréversible de lithium Problème de chargeabilité $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$: ☹ Si : ☹	1159 702 Consommation irréversible de lithium Problème de chargeabilité $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$: ☹ Si : ☺
30%		1533 966 Consommation irréversible de lithium $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$: ☺ Si : ☹		

Quand ce n'est pas précisé, les composites considérés ont été broyés 20 h

La nanostructuration des phases cristallines $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$ et Si lors du broyage semble être un paramètre secondaire. Il est probable que la présence de domaines cohérents de taille limitée favorise la stabilité en cyclage comme cela a été montré précédemment (le broyage de l'intermétallique améliore ses résultats en cyclage quand il est cyclé seul [20]). Cependant d'autres paramètres sont plus critiques que celui-ci comme par exemple la formation d'une matrice uniforme. Ceci est bien visible dans le cas du composite à 25% en carbone : la nanostructuration plus importante après 45h de broyage ne suffit pas à l'amélioration des

résultats électrochimiques obtenus avec cette teneur en carbone car il n'y a pas de matrice formée.

Il apparaît dans ce chapitre que l'obtention de bons résultats électrochimiques est affaire de compromis entre la formation d'une matrice la plus homogène possible (par exemple en n'augmentant pas trop la part de carbone), la limitation de la réactivité entre l'intermétallique $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$ et le silicium (en assurant une teneur suffisante en carbone et en gardant une quantité modérée de silicium) et la capacité théorique.

Bibliographie

- [1] Z. Edfouf, THÈSE Étude de nouveaux matériaux composites de type Si/Sn-Ni/Al/C pour électrode négative de batteries lithium ion, Université Paris-Est Créteil, (2011), 252 p.
- [2] C. Schmetterer, H. Flandorfer, K. W. Richter, et al., A new investigation of the system Ni-Sn, *Intermetallics* **15** (2007), 869–884.
- [3] F. Ericson, S. Johansson, J.-Å. Schweitz, Hardness and fracture toughness of semiconducting materials studied by indentation and erosion techniques, *Mater. Sci. Eng. A* **105–106, Part 1** (1988), 131–141.
- [4] G. Ghosh, Elastic properties, hardness, and indentation fracture toughness of intermetallics relevant to electronic packaging, *J. Mater. Res.* **19** (2004), 1439–1454.
- [5] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, *Prog. Mater. Sci.* **46** (2001), 1–184.
- [6] P. Pirouz, Deformation mode in silicon, slip or twinning?, *Scr. Metall.* **21** (1987), 1463–1468.
- [7] J. Y. Huang, H. Yasuda, H. Mori, Deformation-induced amorphization in ball-milled silicon, *Philos. Mag. Lett.* **79** (1999), 305–314.
- [8] T. Zhang, L. J. Fu, J. Gao, et al., Nanosized tin anode prepared by laser-induced vapor deposition for lithium ion battery, *J. Power Sources* **174** (2007), 770–773.
- [9] K. K. D. Ehinon, S. Naille, R. Dedryvère, et al., Ni₃Sn₄ Electrodes for Li-Ion Batteries: Li-Sn Alloying Process and Electrode/Electrolyte Interface Phenomena, *Chem. Mater.* **20** (2008), 5388–5398.
- [10] Z. Edfouf, M. T. Sougrati, C. Fariaut-Georges, et al., Reactivity assessment of lithium with the different components of novel Si/ Ni_{3,4}Sn₄/Al/C composite anode for Li-ion batteries, *J. Power Sources* **238** (2013), 210–217.
- [11] P. Limthongkul, Y.-I. Jang, N. J. Dudney, et al., Electrochemically-driven solid-state amorphization in lithium-silicon alloys and implications for lithium storage, *Acta Mater.* **51** (2003), 1103–1113.
- [12] M. N. Obrovac, L. Christensen, Structural Changes in Silicon Anodes during Lithium Insertion/Extraction, *Electrochem. Solid-State Lett.* **7** (2004), A93–A96.
- [13] H. Wu, Y. Cui, Designing nanostructured Si anodes for high energy lithium ion batteries, *Nano Today* **7** (2012), 414–429.
- [14] M. N. Obrovac, L. J. Krause, Reversible Cycling of Crystalline Silicon Powder, *J. Electrochem. Soc.* **154** (2007), A103–A108.
- [15] T. D. Hatchard, J. R. Dahn, In Situ XRD and Electrochemical Study of the Reaction of Lithium with Amorphous Silicon, *J. Electrochem. Soc.* **151** (2004), A838–A842.
- [16] T. D. Hatchard, M. N. Obrovac, J. R. Dahn, A Comparison of the Reactions of the SiSn, SiAg, and SiZn Binary Systems with L3i, *J. Electrochem. Soc.* **153** (2006), A282 –A287.
- [17] M.-S. Park, Y.-J. Lee, S. Rajendran, et al., Electrochemical properties of Si/Ni alloy-graphite composite as an anode material for Li-ion batteries, *Electrochimica Acta* **50** (2005), 5561–5567.
- [18] M. Winter, J. O. Besenhard, Electrochemical lithiation of tin and tin-based intermetallics and composites, *Electrochimica Acta* **45** (1999), 31–50.
- [19] S. Furuseth, H. Fjellvag, Structural Properties of Ni_{3+x}Sn₄, *Acta Chem. Scand.* **A 40** (1986), 695–700.
- [20] Z. Edfouf, C. Fariaut-Georges, F. Cuevas, et al., Nanostructured Ni_{3,5}Sn₄ intermetallic compound: An efficient buffering material for Si-containing composite anodes in lithium ion batteries, *Electrochimica Acta* **89** (2013), 365–371.

Chapitre 4

Modification de la chimie de surface du silicium

L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'influence de la modification chimique de la surface du silicium, utilisé comme précurseur lors de la mécanosynthèse du matériau composite, sur la structure et les performances électrochimiques du composite. Dans une première partie, un silicium recouvert en surface de carbone a été utilisé. Sera abordée, dans une deuxième partie, l'influence d'une couche d'oxyde à la surface du silicium sur les performances de ces matériaux.

Table des matières

1	ENROBAGE DU SILICIUM AVEC DU CARBONE	123
1.1	CARACTERISATION DU SILICIUM.....	123
1.1.1	<i>Analyse des phases cristallines par DRX.....</i>	<i>123</i>
1.1.2	<i>Morphologie des particules.....</i>	<i>124</i>
1.1.3	<i>Microstructure des particules.....</i>	<i>125</i>
1.2	CARACTERISATIONS STRUCTURALES DES COMPOSITES	128
1.2.1	<i>Identification et nanostructuration des phases cristallines par DRX.....</i>	<i>128</i>
1.2.2	<i>Morphologie des particules.....</i>	<i>131</i>
1.2.3	<i>Microstructure des particules et identifications des phases</i>	<i>132</i>
1.3	CARACTERISATIONS ELECTROCHIMIQUES DES COMPOSITES	135
1.4	RECAPITULATIF	138
2	ENROBAGE DU SILICIUM AVEC UNE COUCHE D'OXYDE	139
2.1	CARACTERISATION DU SILICIUM.....	139
2.1.1	<i>Identification et nanostructuration des phases cristallines par DRX.....</i>	<i>139</i>
2.1.2	<i>Morphologie des particules.....</i>	<i>140</i>
2.1.3	<i>Nanostructure des particules</i>	<i>140</i>
2.2	CARACTERISATIONS STRUCTURALES DU COMPOSITE	141
2.2.1	<i>Identification et nanostructuration des phases cristallines par DRX.....</i>	<i>141</i>
2.2.2	<i>Morphologie et taille des particules.....</i>	<i>144</i>
2.3	CARACTERISATIONS ELECTROCHIMIQUES DES COMPOSITES	146
2.4	RECAPITULATIF	149
3	RESUME DE CE CHAPITRE	150
	BIBLIOGRAPHIE	153

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que l'utilisation du carbone graphite en tant que précurseur permet de préserver le silicium et le composé intermétallique $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$ lors de la mécanosynthèse du composite. Dans ce chapitre, nous présentons une approche alternative qui consiste à modifier la surface du silicium soit par dépôt d'une couche carbonée, soit par la formation d'une couche d'oxyde.

1 Enrobage du silicium avec du carbone

Nous abordons tout d'abord l'approche du silicium enrobé avec du carbone comme précurseur du matériau composite intermétallique/silicium lors de la mécanosynthèse. De plus, cette voie présente un intérêt supplémentaire : il a été montré que l'utilisation d'un silicium enrobé de carbone peut améliorer la stabilité électrochimique en cyclage du silicium [1,2].

1.1 Caractérisation du silicium

Le silicium utilisé dans ce chapitre a été préparé par la société Umicore par CVD à 800°C pendant 3h. La composition de ce silicium est donnée dans le Tableau 4-1.

Tableau 4-1 : Composition du silicium enrobé avec du carbone (données fournisseur)

	Si	C	O
Proportion massique(%)	68	30	2

1.1.1 Analyse des phases cristallines par DRX

Le résultat de l'analyse par diffraction des rayons X réalisée sur ce silicium est donné dans la Figure 4-1 et le Tableau 4-2. Le diffractogramme est indexé dans le groupe d'espace $Fd\bar{3}m$. La taille des cristallites du silicium est de 79 (3) nm. De plus, Il y a un pic de faible intensité et très large autour de 25° qui est attribué à la présence de carbone sous forme graphite.

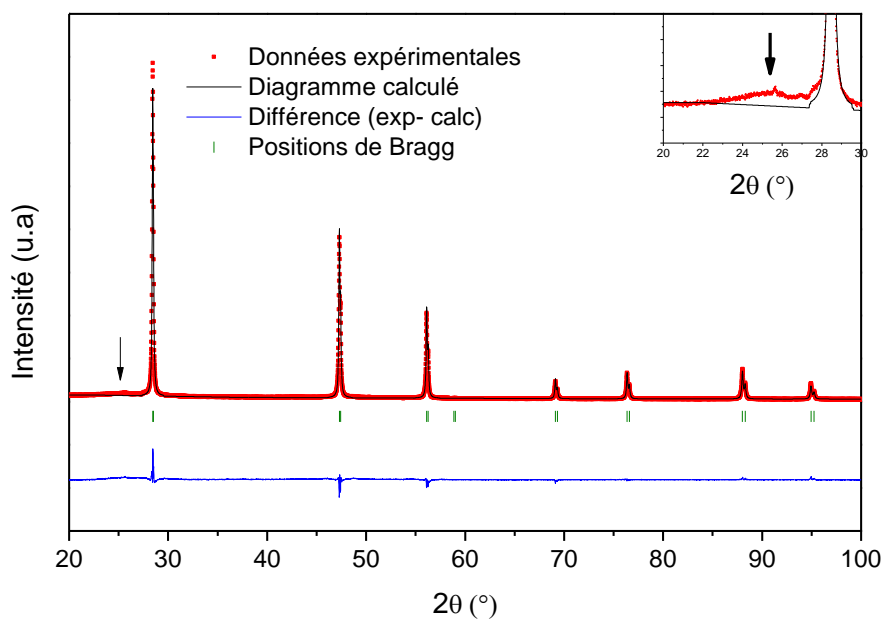


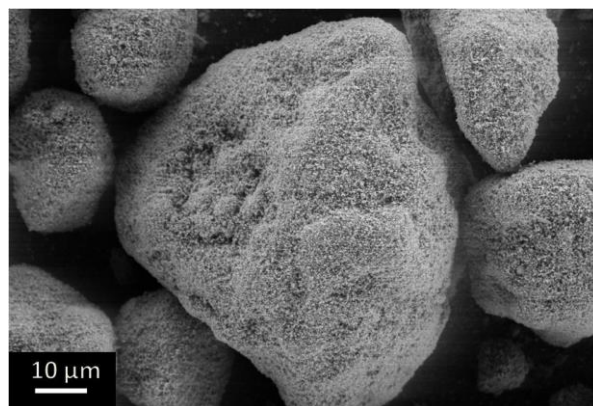
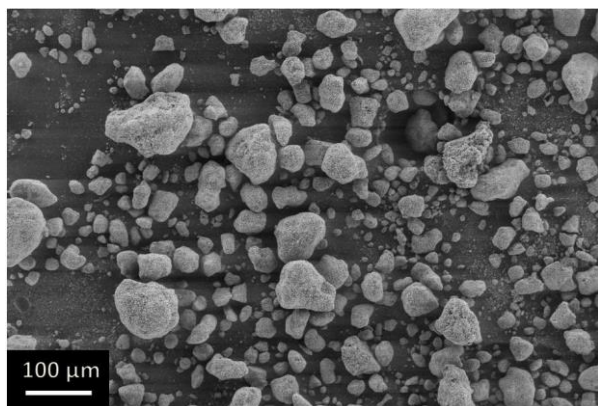
Figure 4-1 : Diffractogramme ajusté par analyse Rietveld du silicium fonctionnalisé avec du carbone (la flèche indique le pic du carbone graphite)

Tableau 4-2 : Résultats de l'affinement Rietveld du silicium fonctionnalisé avec du carbone. Entre parenthèses sont donnés les écarts-type pour les derniers chiffres significatifs.

Phase	Groupe d'espace	Paramètre de maille a (Å)	R_B	R_{wp}	X^2	Taille des cristallites (nm)
Si	$Fd\bar{3}m$	5,429 (2)	1,78	6,93	7,52	79 (3)

1.1.2 Morphologie des particules

Des analyses MEB ont été réalisées sur ce silicium et les images obtenues sont montrées dans la Figure 4-2. Elles révèlent des gros agglomérats de 10 à 100 μm de diamètre formés par des particules sphériques de quelques centaines de nanomètres.



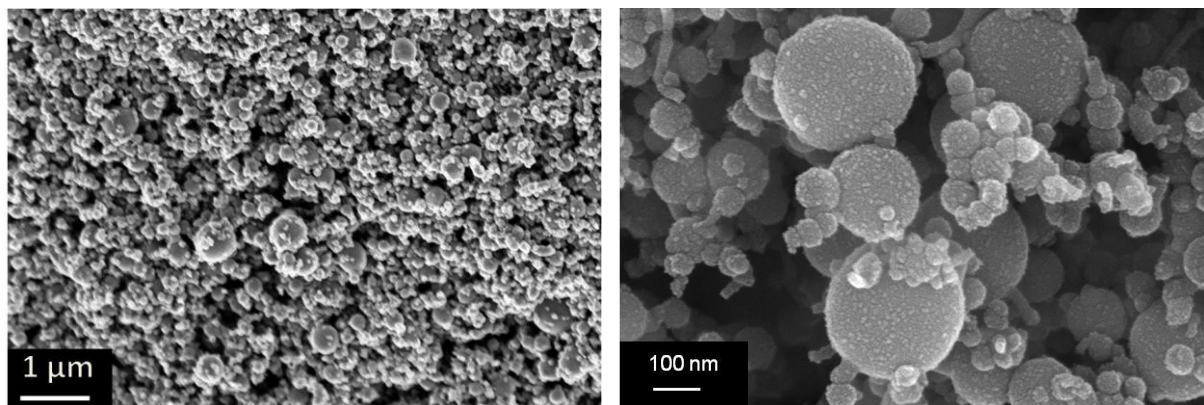
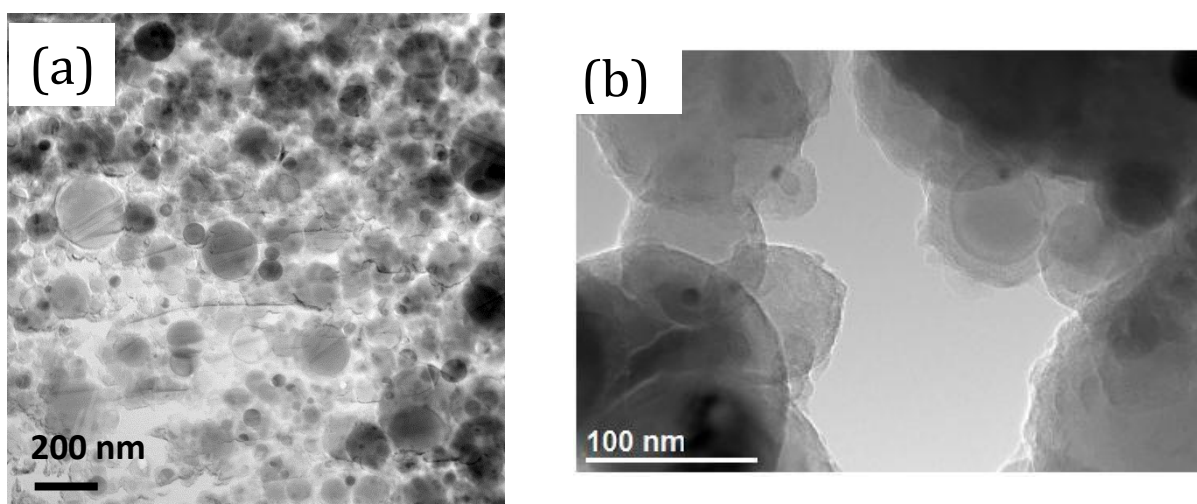


Figure 4-2 : Images MEB en mode électrons secondaires du silicium fonctionnalisé avec du carbone

1.1.3 Microstructure des particules

Les particules de silicium et l'interface avec le carbone ont été caractérisées par MET (Figure 4-3, 4-4 et 4-5). Les images de la Figure 4-3 permettent de confirmer la sphéricité des particules. Elles sont entourées de couronnes d'épaisseur régulière qui mesurent une dizaine de nanomètres. La taille médiane de ces particules est de 50 nm. La taille des cristallites estimée par DRX (79 ± 3 nm) est donc supérieure à la taille des particules observée par MET (50 ± 3 nm). Ceci peut être expliqué car la mesure de rayons X est pondérée par la masse des particules : les particules de grandes tailles vont contribuer davantage au diffractogramme car leur fraction massique est plus importante .



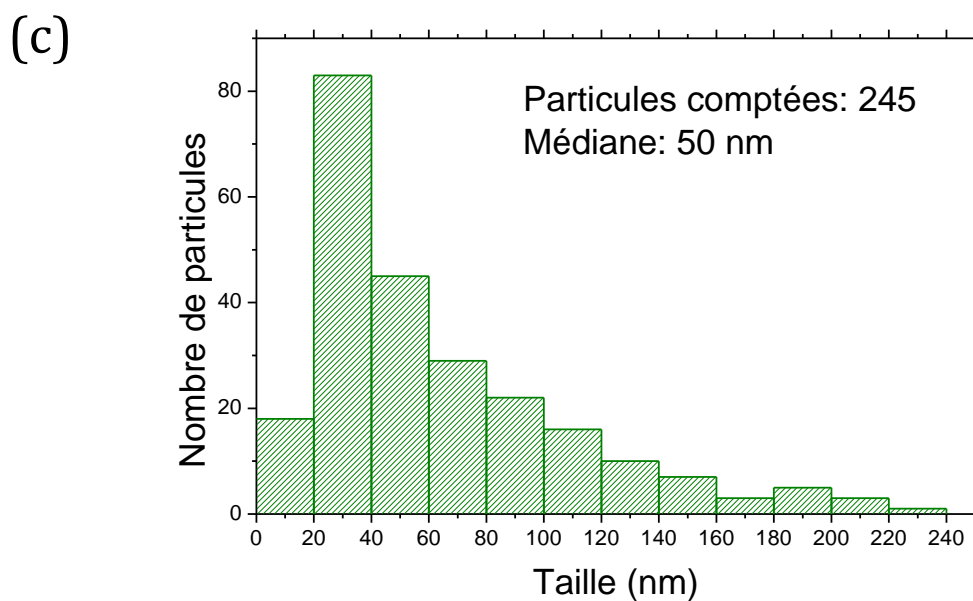
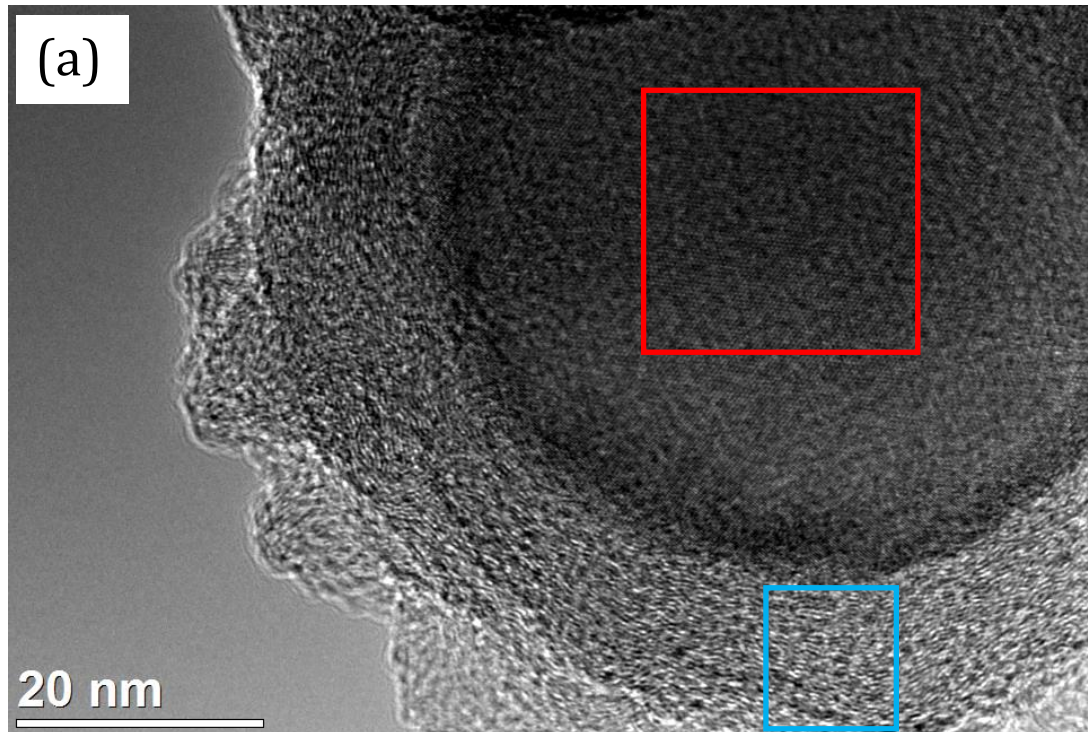


Figure 4-3 : (a), (b) Images MET en champ clair silicium recouvert de carbone et (c) histogramme de la taille des particules.

Le noyau de la particule est monocristallin alors que la couronne est constituée d'un matériau désordonné (Figure 4-4).



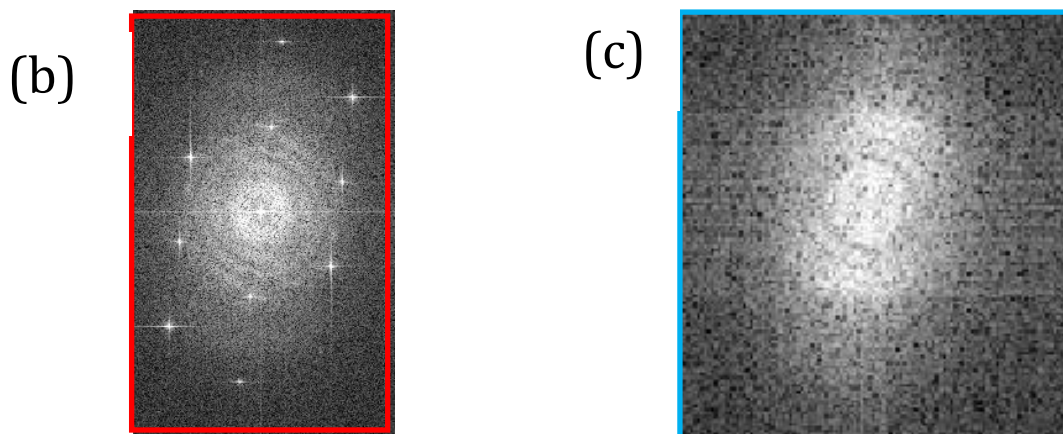


Figure 4-4 : (a) Images MET en mode haute résolution du silicium fonctionnalisé avec du carbone, (b) Transformée de Fourier de la zone rouge et (c) transformée de Fourier de la zone bleue

Pour déterminer la composition du noyau, de la couronne et de leur interface une cartographie élémentaire a été réalisée (Figure 4-5). Le noyau est composé de silicium et la couronne de carbone.

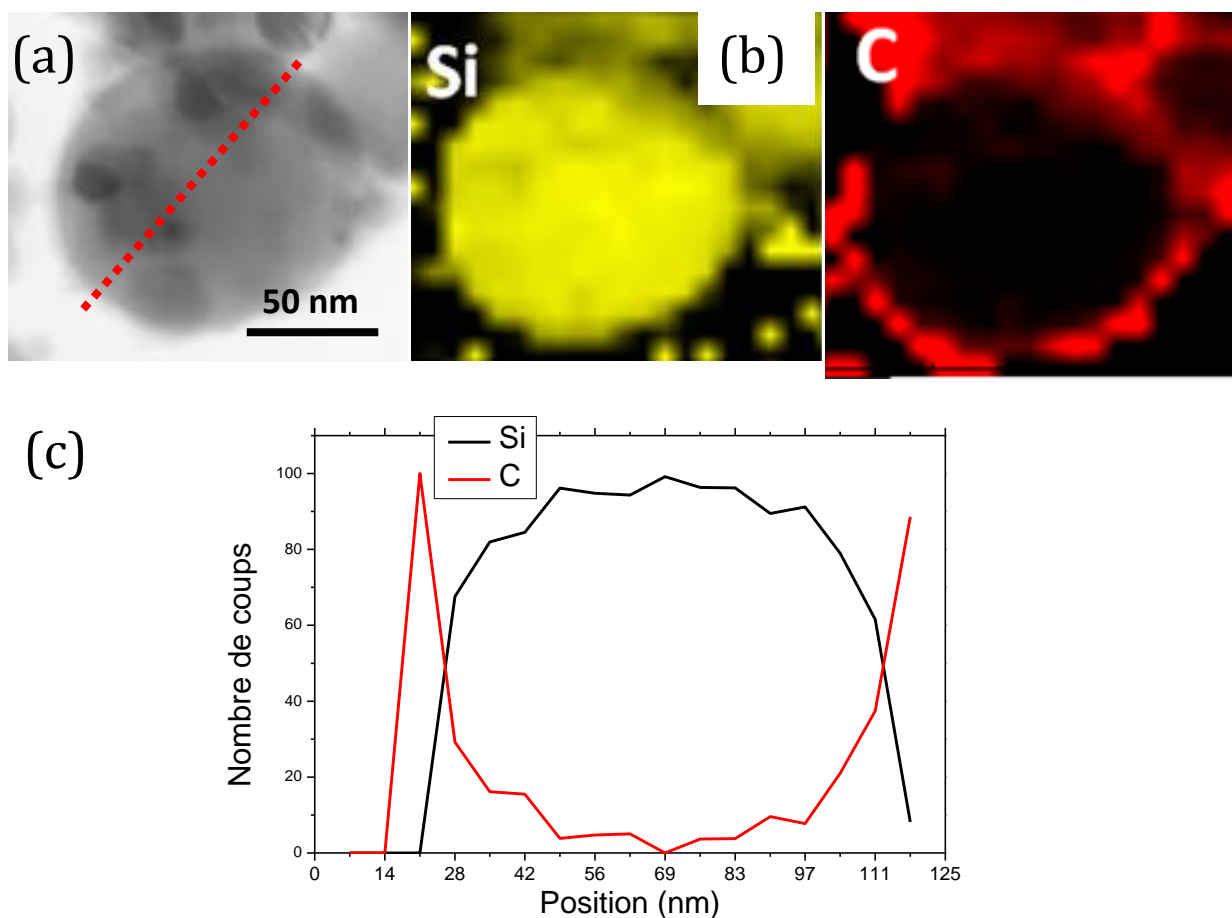


Figure 4-5 : (a) Image MET en champ clair d'une particule de silicium, (b) cartographies élémentaires en silicium et en carbone de cette particule et (c) proportion de ces deux éléments le long de la ligne pointillée rouge de l'image (a)

1.2 Caractérisations structurales des composites

1.2.1 Identification et nanostructuration des phases cristallines par DRX

Deux composites ont été synthétisés en utilisant ce silicium comme précurseur lors du broyage mécanique : un avec une teneur ajoutée en carbone graphite de 15% et l'autre sans carbone ajouté. Les compositions globales de ces deux composites sont données dans le Tableau 4-3.

Tableau 4-3 : Compositions des différents composites à base de silicium carboné (en rouge est donnée la contribution massique due au carbone à la surface du silicium)

nom du composite	Composition massique	Composition atomique
Sans carbone ajouté	$\text{Ni}_{0,22}\text{Sn}_{0,53}\text{Si}_{0,15}\text{Al}_{0,03}\text{C}_{0,07}$	$\text{Ni}_{0,18}\text{Sn}_{0,22}\text{Si}_{0,26}\text{Al}_{0,05}\text{C}_{0,28}$
Avec carbone ajouté	$\text{Ni}_{0,19}\text{Sn}_{0,46}\text{Si}_{0,13}\text{Al}_{0,03}\text{C}_{(0,13+0,06)}$	$\text{Ni}_{0,12}\text{Sn}_{0,14}\text{Si}_{0,15}\text{Al}_{0,04}\text{C}_{0,55}$

La teneur massique en carbone des composites « sans » et « avec » carbone ajouté se rapprochent, respectivement, des composites étudiés dans le chapitre 3 contenant 10% et 20% en carbone. Les taux de silicium sont néanmoins plus faibles que ceux utilisés dans le chapitre 3.

Les résultats de diffraction des rayons X sur le composite broyé avec carbone ajouté sont donnés en fonction du temps de broyage dans la Figure 4-6 et le Tableau 4-4. Le même comportement que dans les études réalisées dans le chapitre 3 est observé : élargissement progressif des pics de diffraction et apparition d'étain libre en faible quantité lors du broyage mécanique. Le carbone ajouté donne un pic de diffraction vers $2\theta = 26,5^\circ$ pour de temps de broyage courts (≤ 1 h) et après devient désordonnée. Comme indiqué précédemment (Figure 4-1), l'enrobage du carbone à la surface de silicium ne produit pas de pics significatifs de diffraction. Les pics de silicium sont plus fins que dans les études précédentes mais ceci s'explique par une taille de cristallite de départ plus importante (79 nm ici contre 19 nm dans le chapitre précédent). Les paramètres de maille sont très proches de ceux du $\text{Ni}_{3,39}\text{Sn}_4$, l'extrusion du nickel est faible comme dans le cas des 20 et 25% en carbone du chapitre 3. De l'étain libre cristallin apparaît dès 5 h de broyage à hauteur de 1% massique.

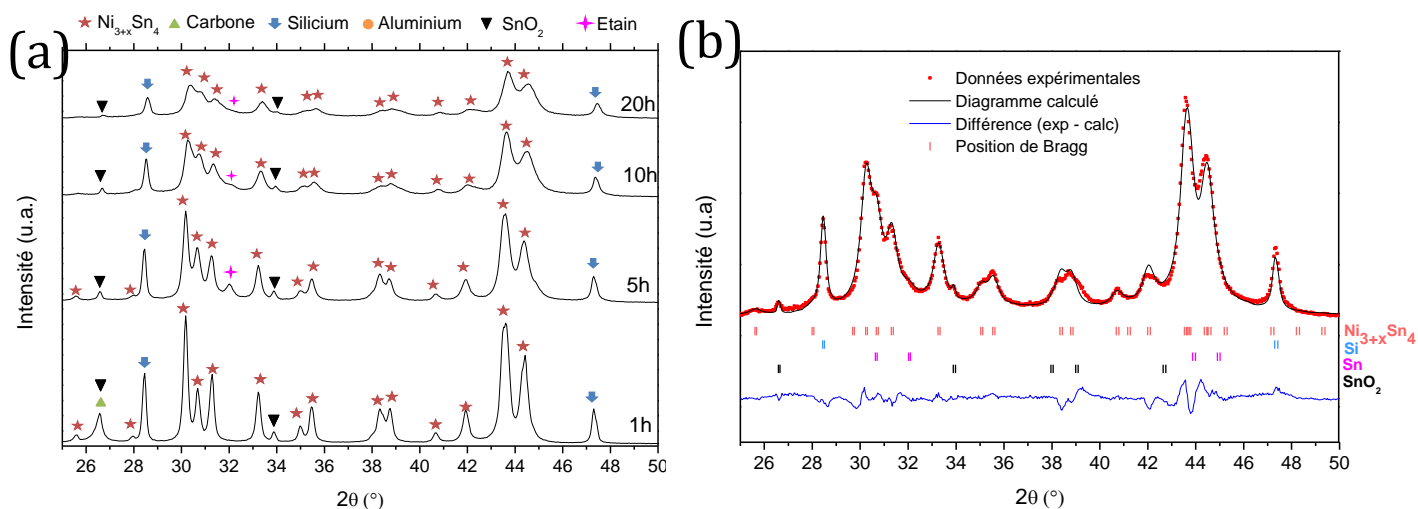


Figure 4-6 : (a) Diffractogrammes en fonction du temps de broyage du composite à base de Si-C et broyé avec du carbone ajouté, (b) diffractogramme ajusté par analyse Rietveld de ce composite broyé 20 h.

Tableau 4-4 : résultats de l'affinement Rietveld du composite à base de Si-C et broyé avec du carbone ajouté pendant 20 h. Entre parenthèses sont donnés les écarts-type pour les derniers chiffres significatifs. Les données en gras n'ont pas été affinées.

Phase	Groupe d'espace	Quantité de phase (% _m)	Paramètres de maille			β (°)	x dans $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$	R_B	R_{wp}	X^2
			a (Å)	b (Å)	c (Å)					
$\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$	<i>C2/m</i>	80 (3)	12,397 (3)	4,066 (1)	5,204 (2)	104.01 (2)	0,39	5,75		
Si	<i>Fd3m</i>	18 (2)	5,431 (1)					11,6	13,4	8,97
Sn	<i>I4₁/amd</i>	1 (1)	5,8317		3,1813			5,64		
SnO_2	<i>P4₂/mnm</i>	1 (1)	4,737		3,185			16,0		

Les diffractogrammes du composite broyé sans carbone ajouté (Figure 4-7) sont proches de ceux du composite à 10% en carbone du chapitre 3 (Figure 3-1). L'élargissement des pics de diffraction est plus rapide que lors du broyage avec du carbone ajouté (Figure 4-6). Il faut noter que ces résultats sont très différents de ceux obtenus par Z. Edfouf dans le cas du composite à base du silicium de référence broyé sans carbone (voir chapitre 1, Figure 1-15) : en absence du carbone la phase $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$ disparaît au cours du broyage au profit de l'étain libre et d'une phase nickel-silicium. Ici le carbone déposé sur le silicium joue un rôle protecteur et préserve presque la totalité de la phase $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$ tout au long du broyage. La quantité d'étain libre diffractant en fin de broyage est néanmoins significative (~3%_m). L'étain libre apparaît dès 1h de broyage. Le carbone entourant le silicium protège donc moins efficacement les phases que le graphite ajouté. La réaction entre le silicium et le composé intermétallique est confirmée par l'extrusion du nickel de la phase $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$ puisque x diminue jusqu'à 0,19 à la fin du broyage.

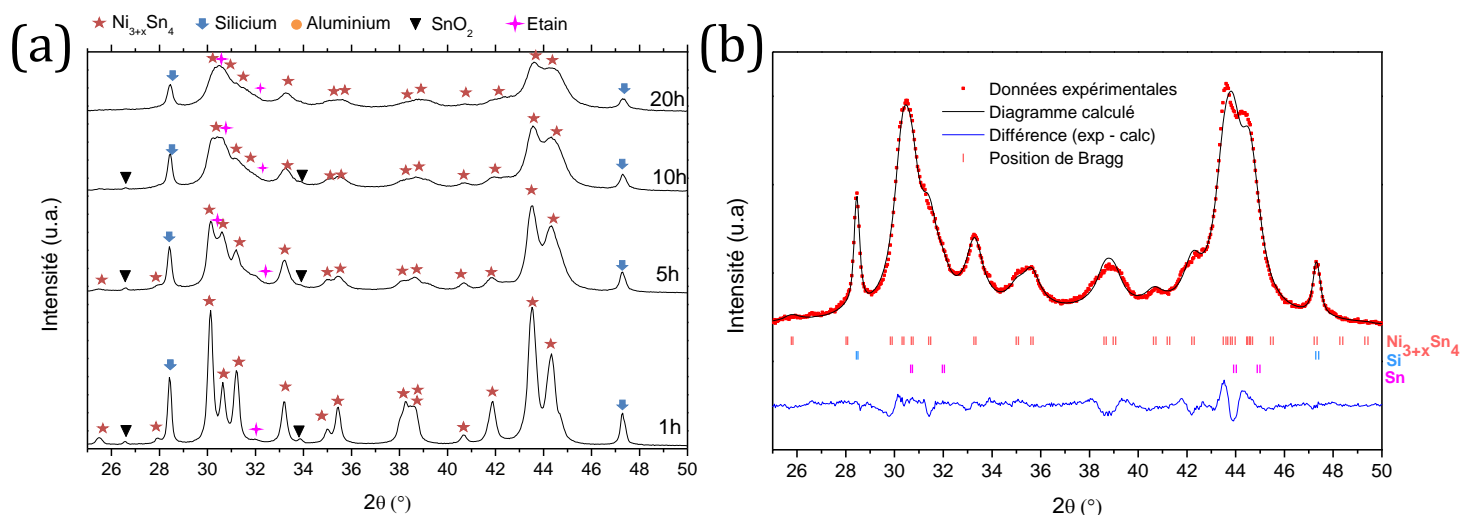


Figure 4-7 : (a) Diffractogrammes en fonction du temps de broyage du composite à base de Si-C et broyé sans carbone ajoutée, (b) Diffractogramme ajusté par analyse Rietveld de ce composite broyé 20 h.

Tableau 4-5 : Résultats de l'affinement Rietveld du composite à base de Si-C et broyé 20 h sans carbone ajouté. Entre parenthèses sont donnés les écarts-type pour les derniers chiffres significatifs. Les données en gras n'ont pas été affinées.

Phase	Groupe d'espace	Quantité de phase (% _m)	Paramètres de maille			$\beta(^{\circ})$	x dans Ni _{3+x} Sn ₄	R_B	R_{wp}	χ^2
			a (Å)	b (Å)	c (Å)					
Ni _{3+x} Sn ₄	C2/m	83 (3)	12,358 (3)	4,061 (1)	5,205 (2)	104.41 (2)	0,19	1,93	8,57	4,83
Si	Fd $\bar{3}m$	14 (2)	5,432 (1)					4,73		
Sn	I4 ₁ /amd	3 (1)	5,8317		3,1813			2,52		

L'évolution de la taille des cristallites des phases Ni_{3+x}Sn₄ et silicium en fonction du temps de broyage pour ces deux composites est donnée dans la Figure 4-8. Ces résultats sont comparés à ceux du composite de référence à 15% en carbone du chapitre 3. Comme précédemment, la taille des cristallites diminue avec le temps de broyage. Concernant la phase Ni_{3+x}Sn₄, la dimension des cristallites après une heure de broyage est plus faible que dans le cas du composite de référence. Ceci s'explique par la taille des cristallites de la phase intermétallique de départ qui est différente (120 nm dans le cas du précurseur utilisé dans ce chapitre contre 190 nm pour celui utilisé dans le composite de référence). De même la différence de taille entre les cristallites de silicium s'explique par la différence de taille de départ. En conséquence la taille des cristallites de silicium diminue beaucoup plus que précédemment. La taille finale du silicium est néanmoins plus élevée que dans le composite de référence. Sans carbone ajouté, la baisse de la taille des cristallites d'intermétallique et de silicium est légèrement plus rapide surtout entre 0 et 5 h de broyage.

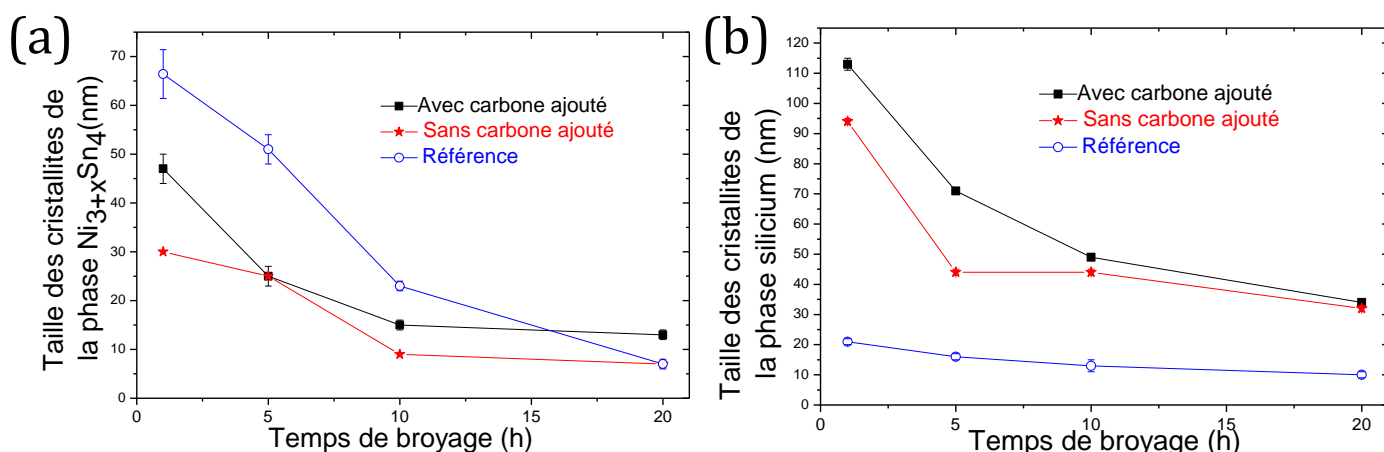


Figure 4-8 : Taille des cristallites des phases (a) $Ni_{3+x}Sn_4$ et (b) silicium en fonction du temps de broyage pour les deux composites à base de silicium enrobé avec du carbone comparée au composite de référence du chapitre 3.

1.2.2 Morphologie des particules

La morphologie des particules pour les deux composites a été examinée au microscope électronique à balayage (Figure 4-10). La morphologie est très différente. Dans le cas du matériau broyé sans carbone ajouté, les particules sont sous forme de plaquettes de taille micrométrique. Le composite broyé avec carbone ajouté est constitué de particules plus petites et sphériques.

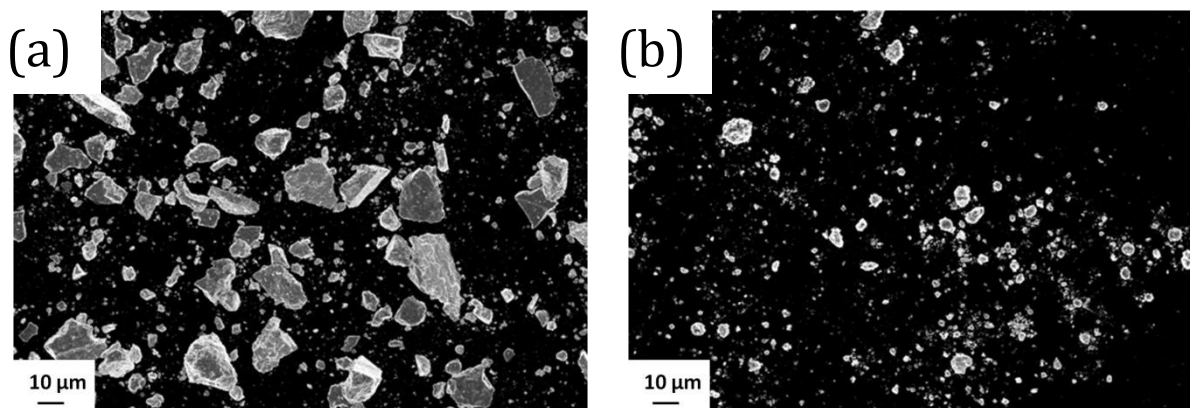


Figure 4-9 : Images MEB (en mode électrons secondaires) des particules: (a) composite broyé sans carbone ajouté et (b) composite broyé avec carbone ajouté.

A plus fort grossissement, on observe pour le composite sans carbone ajouté (Figure 4-10-a) que les plaquettes sont formées par des particules d'une tonalité foncée (attribuées au silicium) entourées par une matrice avec un contraste plus clair et homogène (attribuée à l'intermétallique Ni-Sn). Il y a aussi des zones blanches attribuées à l'intermétallique Ni-Sn de dimension micrométrique. On retrouve ici la matrice recherchée malgré l'absence de carbone ajouté. La matrice possède une microstructure typique des systèmes broyés ductile-fragile est

obtenue (cf chapitre 3 paragraphe 1.2.1) : des lamelles de la phase la plus ductile qui contiennent l'élément le plus fragile.

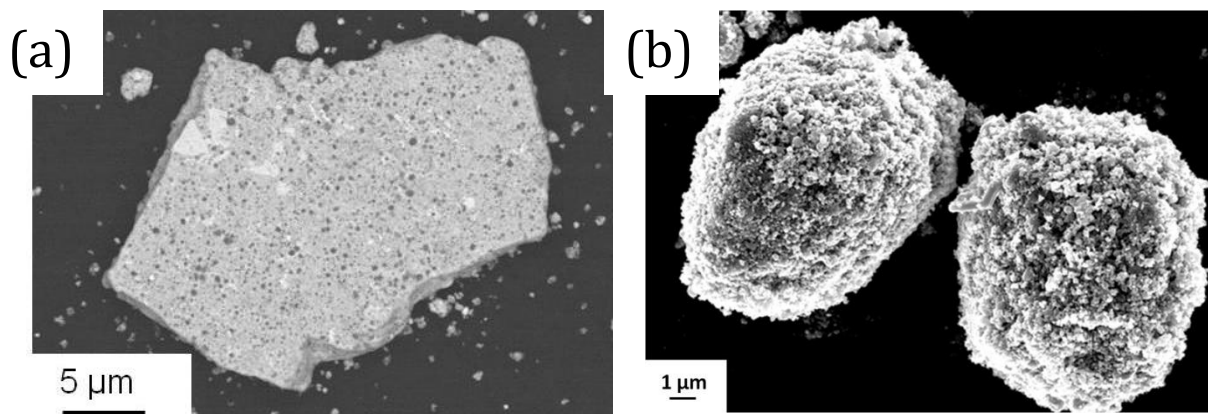


Figure 4-10 : Images MEB de la morphologie des particules: (a) composite broyé sans carbone ajouté en mode électrons rétrodiffusés (b) composite broyé avec carbone ajouté en mode électrons secondaires.

La morphologie des particules du composite broyé avec du carbone ajouté (Figure 4-10b) est proche de celle observée dans le chapitre 3 : sphérique et granuleuse. Le carbone ajouté a donc une influence sur la forme des particules après broyage. L'ajout de carbone limite la formation des plaquettes par son action lubrifiante.

1.2.3 Microstructure des particules et identification des phases

Pour déterminer la nanostructure de ces deux composites, des analyses par microscopie électronique à transmission ont été réalisées. Les images du composite broyé sans carbone ajouté (Figures 4-11, 4-12 et 4-13) montrent que les particules de silicium sont entourées d'une matrice homogène. La cartographie de la Figure 4-12 montre la distribution des éléments dans la matrice. La matrice contient du Ni, Sn, C et Al. Les signaux de Ni et de Sn sont corrélés dans l'espace indiquant la présence de l'intermétallique Ni-Sn dans des domaines nanométriques. L'aluminium est distribué de manière homogène dans la matrice. Il ne semble pas qu'il y ait de distribution préférentielle du carbone autour des particules de silicium : la couronne de carbone a dû être détruite par le broyage. La cartographie du carbone est cependant à considérer avec précaution car un dépôt de carbone est susceptible de se produire sous le faisceau électronique. Encore au sein de la matrice, on détecte des fragments de silicium qui proviennent probablement de la fracturation du silicium de départ lors du broyage.

L'image en haute résolution (4-13) permet de confirmer la taille des domaines cohérents calculée par affinement Rietveld pour les deux phases principales : une vingtaine de nanomètres pour la phase silicium (zone entourée de rouge) et environ 7-8 nm pour la phase Ni-Sn.

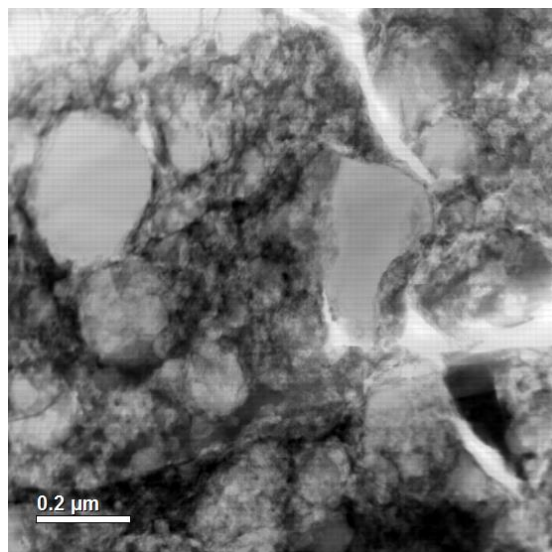


Figure 4-11 : Image en mode champ clair du composite à base de silicium carboné broyé 20h sans carbone ajouté

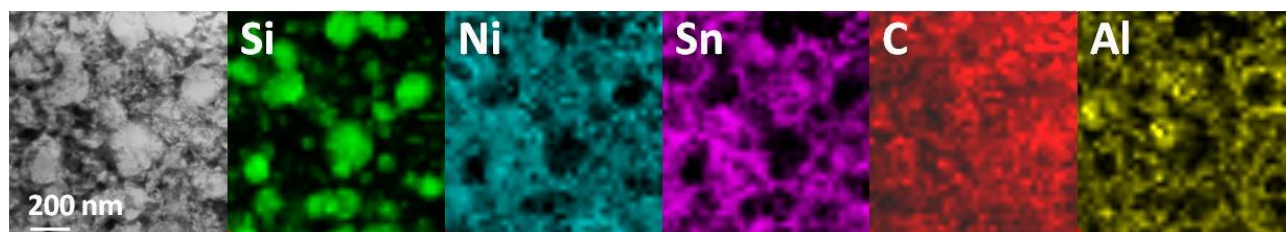


Figure 4-12 : Image en mode champ clair du composite à base de silicium carboné, broyé 20h sans carbone ajouté, et cartographies élémentaires EDX en mode STEM.

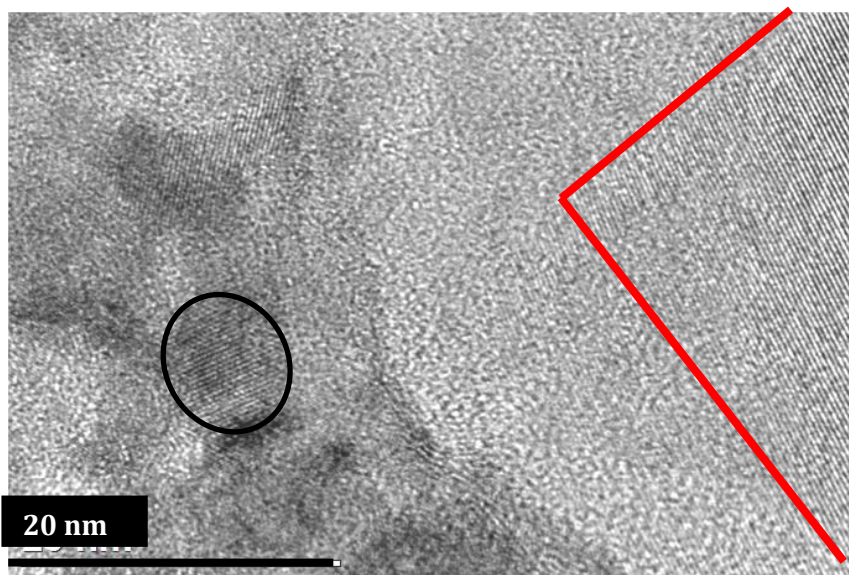


Figure 4-13 : Image en mode haute résolution du composite à base de silicium carboné, broyé 20h sans carbone ajouté

Le même type de nanostructure est observé sur le composite broyé avec du carbone ajouté (Figures 4-14 et 4-15). On aperçoit les particules sphériques de silicium entourées d'une matrice

homogène. Il y a aussi quelques particules plus foncées, attribuées à l'intermétallique $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$, non intégrées à la matrice.

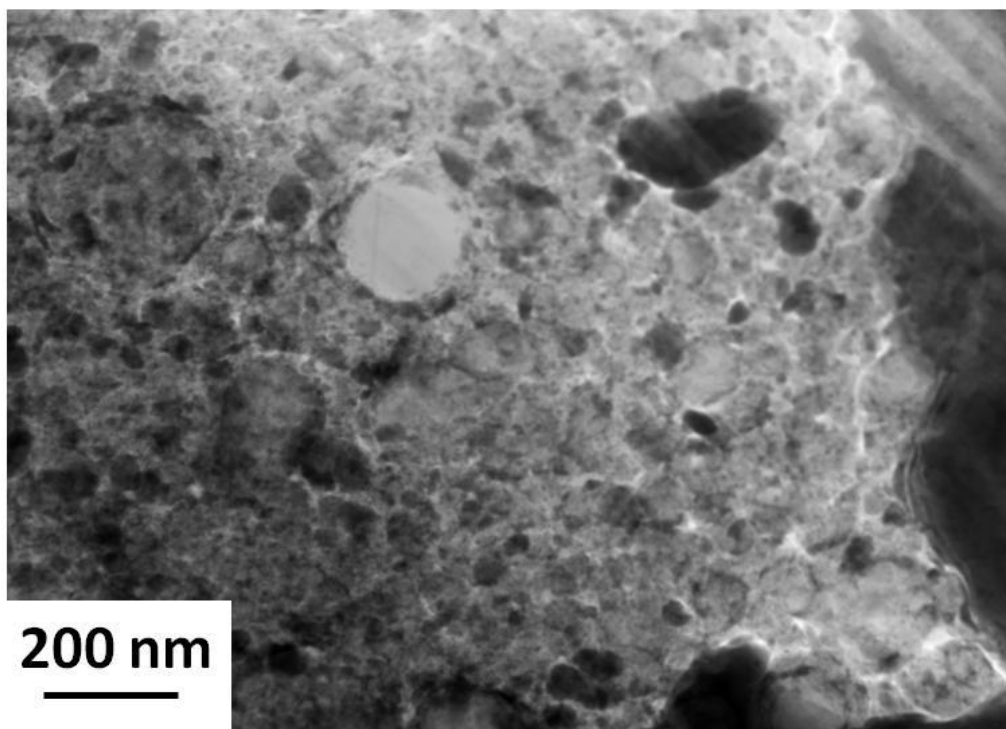


Figure 4-14 : Image en mode champ clair du composite à base de silicium carboné, broyé 20h avec carbone ajouté.

La cartographie EDX (Figure 4-15) montre une dispersion plutôt homogène des éléments dans la matrice et confirme la présence de quelques particules d'intermétallique ne contenant pas les autres éléments de la matrice.

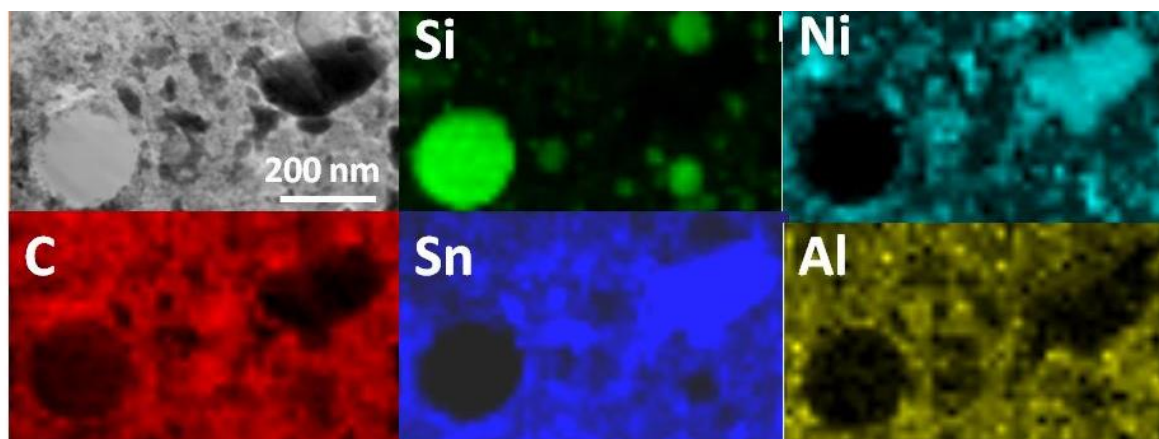


Figure 4-15 : Image en mode champ clair du composite à base de silicium carboné broyé 20h avec carbone ajouté et cartographie EDX en mode STEM de la zone

Une singularité a été observée dans cet échantillon pour une particule de silicium autour de laquelle il y a une couronne de nickel (Figure 4-16). Ceci est confirmé par le profil de

concentration réalisé le long de la ligne blanche ; le rapport nickel sur étain s'inverse au voisinage de la particule de silicium au profit du nickel. Cette couronne est compatible avec la formation de la phase NiSi_2 durant le broyage résultant de la réaction entre l'intermétallique $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$ et le silicium (équation 3.1). Cette morphologie a été rarement trouvée dans nos analyses MET, un fait qui peut s'expliquer soit par le caractère local de cette technique soit par le fait que la formation de la couronne requiert des conditions très particulières. Toutefois cette couronne montre bien la réaction entre le silicium et l'intermétallique en produisant de l'étain libre, lequel est détecté à l'échelle macroscopique par DRX. Il faut souligner que cette couronne peut empêcher l'accès du lithium aux particules de silicium lors de la lithiation.

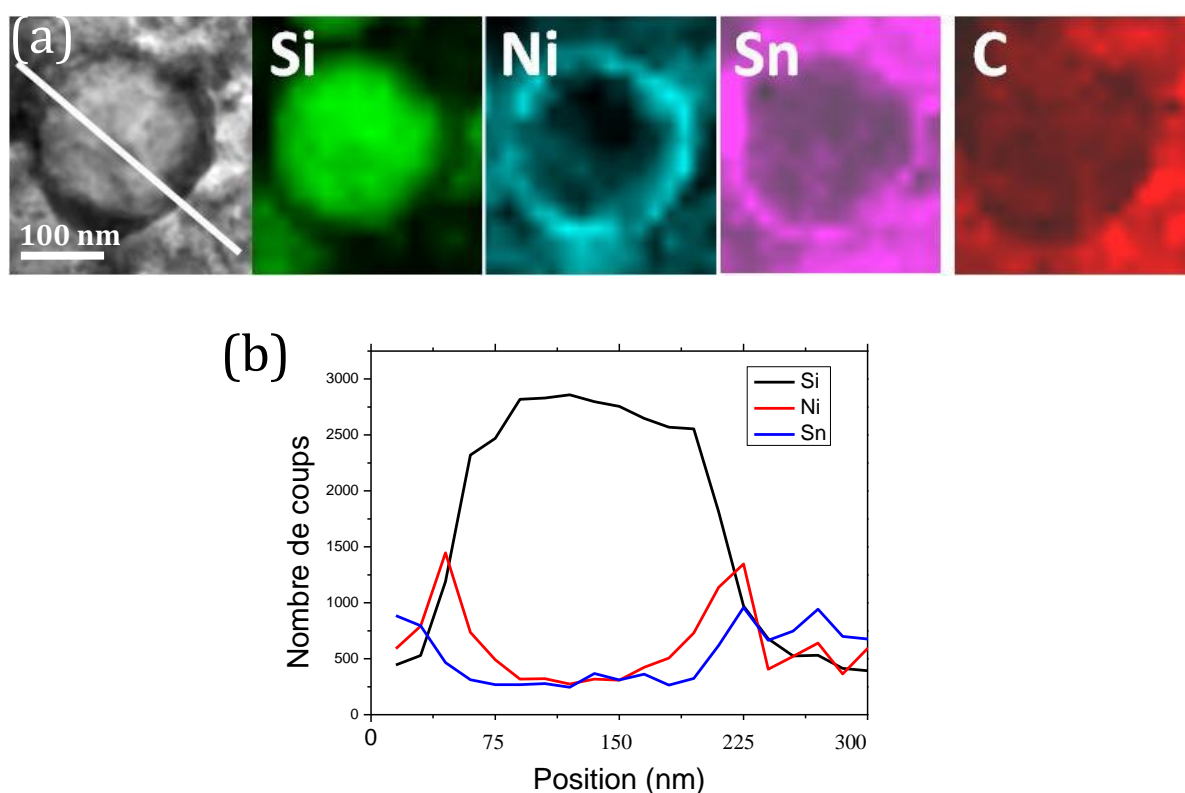


Figure 4-16 : (a) Image en mode champ clair et cartographies EDX des différents éléments présents et (b) proportion en Si, Ni et Sn le long de la ligne blanche d'une particule de silicium entourée d'une couronne de nickel

1.3 Caractérisations électrochimiques des composites

Les résultats des mesures électrochimiques pour ces composites sont donnés dans la Figure 4-17. Les capacités obtenues pendant ces tests sont assez proches et situées entre 500 et 600 mAh.g^{-1} tout au long du broyage. Il y a une différence d'environ 100 mAh.g^{-1} comparé au cyclage du composite de référence. La stabilité en cyclage est bonne puisqu'après 500 cycles les capacités sont très proches de celle de référence.

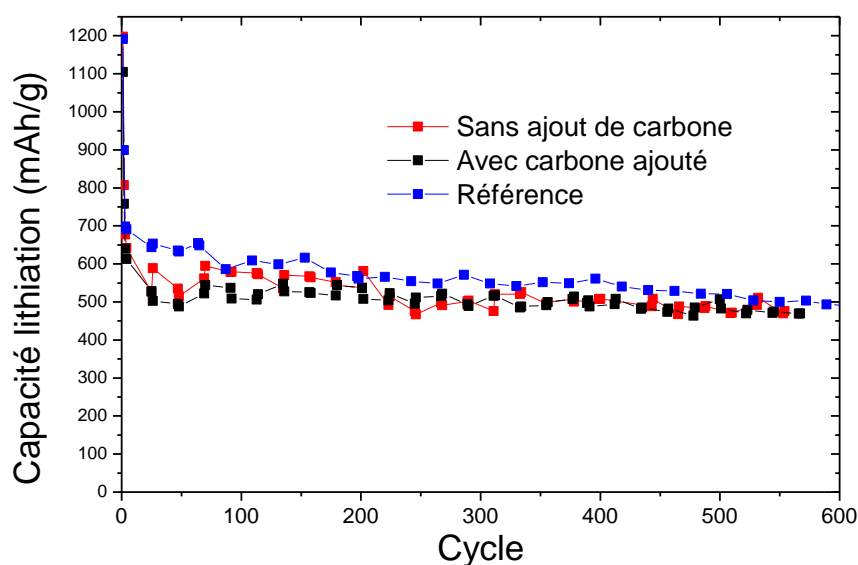


Figure 4-17 : Capacité en fonction du nombre de cycles pour les composites à base de silicium carboné comparés au composite de référence

Lors de la première lithiation, la capacité relative de ces deux composites comparée aux valeurs théoriques est plus importante que celle du composite de référence (Tableau 4-6). Les capacités irréversibles sont un peu plus faibles que dans le composite de référence mais globalement ces résultats sont très proches pour ces trois composites. Avec la formation de l'irréversible, associé à la formation de l'interface SEI, les capacités lithiées lors du premier cycle peuvent être supérieures aux capacités théoriques. Ceci explique les pourcentages de capacités théoriques supérieurs à 100%.

Tableau 4-6 : Comparaison entre les résultats électrochimiques pour les composites à base de silicium carboné comparés au composite de référence en fonction de la capacité théorique

	Avec carbone ajouté	Sans carbone ajouté	Référence
Capacité théorique Q_{th} (mAh.g ⁻¹)	1025	1122	1207
% Capacité irréversible 1 ^{er} cycle	16%	17%	19%
% Q_{th} au 1 ^{er} cycle de lithiation	107%	106%	99%
% Q_{th} au 3 ^e cycle de lithiation	62%	60%	58%
% Q_{th} au 100 ^e cycle de lithiation	49%	51%	50%
% Q_{th} au 400 ^e cycle de lithiation	48%	45%	46%

Les profils niveaux haut et bas du composite broyé sans ajout de carbone sont très similaires à ceux du composite de référence (Figure 4-18). L'augmentation constante de ces niveaux indique une consommation irréversible et graduelle en lithium sur ces composites. Le composite broyé avec du carbone ajouté présente une pente moins importante, ce qui suggère

une interface électrode électrolyte plus stable qui consomme moins de lithium de manière irréversible. La carbone qui enrobe le silicium associé au carbone graphite ajouté pour le broyage permet donc une meilleure stabilisation de la couche de SEI.

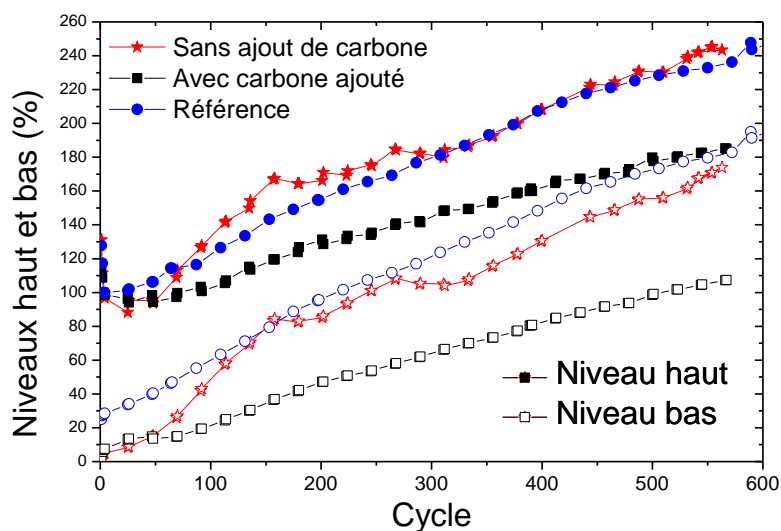


Figure 4-18 : Niveaux haut et bas en fonction du nombre de cycles pour les composites à base de silicium carboné comparés au composite de référence.

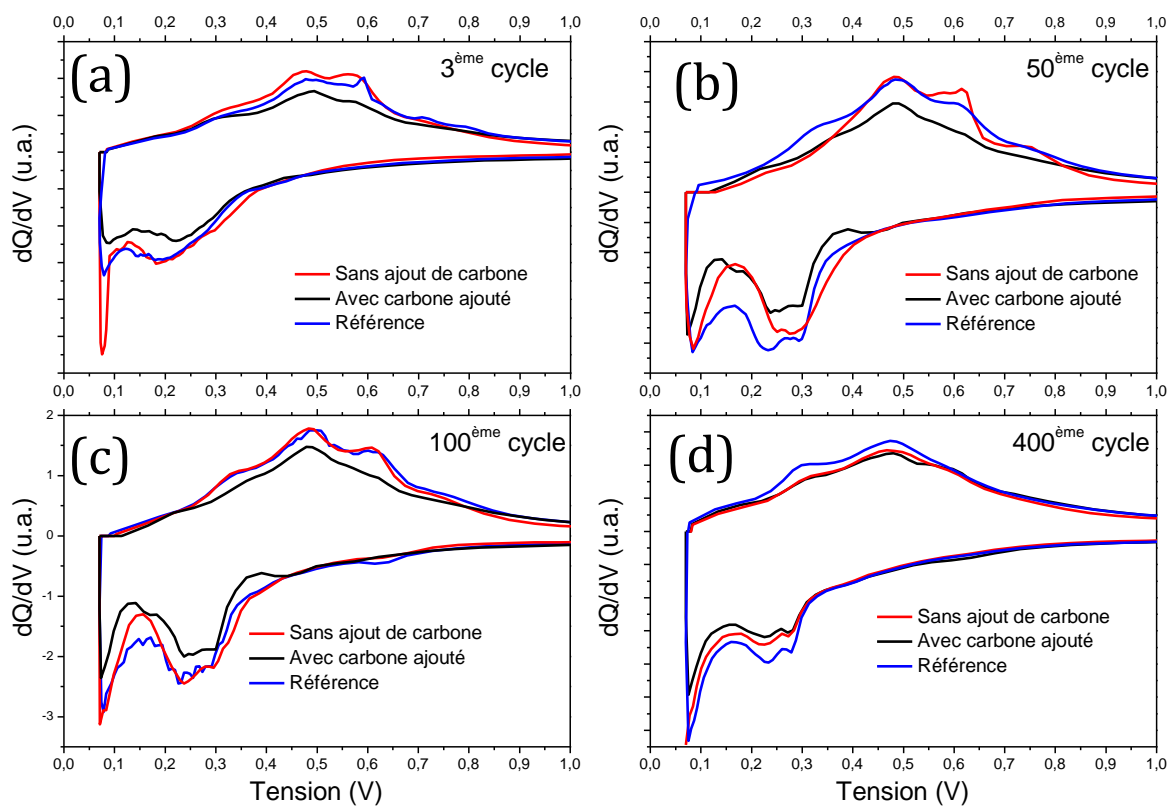


Figure 4-19 : Dérivées dQ/dV des composites à base de silicium carboné comparées au composite de référence après (a) 3, (b) 50, (c) 100 et (d) 400 cycles.

La réactivité en cyclage est très similaire sur ces trois composites (Figure 4-19), les mêmes pics dérivés sont obtenus. Quelques différences sont cependant à souligner : le silicium semble plus réactif dans le composite de référence après 50 cycles (pics à 0,25 V en réduction et 0,3 V en oxydation plus importants). Les pics du composite broyé avec du carbone ajouté sont globalement plus faibles jusqu'à 100 cycles. Après 400 cycles, les dérivées se superposent presque parfaitement ce qui montre une réactivité similaire.

1.4 Récapitulatif

Un silicium dont les particules sont recouvertes d'une couche de carbone a été utilisé dans cette étude. Les observations suivantes ont été faites :

- Le carbone de surface prévient en grande partie la réaction entre le nickel et le silicium durant le broyage, même lors du broyage sans carbone.
- L'absence (ou la présence) de carbone ajouté semble avoir peu d'effet sur la vitesse de diminution de la taille des cristallites de l'intermétallique nickel-étain.
- Le composite broyé sans ajout de carbone présente une morphologie sous forme de plaquettes. A l'intérieur des plaquettes, une matrice homogène entourant des agglomérats de silicium a été observée.
- Une microstructure similaire est observée à l'intérieur des particules dans les deux composites (broyés avec ou sans carbone ajouté)
- Les résultats électrochimiques obtenus pour ces composites à base de silicium fonctionnalisé avec du carbone en surface sont assez proches de ceux du composite de référence. Le carbone de surface joue donc bien un rôle protecteur puisque les résultats du composite broyé sans carbone ajouté sont intéressants.
- L'ajout de carbone combiné au carbone de surface apporte une amélioration de la stabilité en cyclage.

2 Enrobage du silicium avec une couche d'oxyde

Dans ce cas il s'agit d'utiliser un silicium oxydé en surface pour empêcher sa réactivité avec l'intermétallique lors de la mécanosynthèse ainsi que pour stabiliser le silicium lors du cyclage électrochimique. En effet, il a été démontré que l'utilisation d'une couche SiO_x à la surface du silicium peut augmenter la stabilité de ce dernier en cyclage [4,5].

2.1 Caractérisation du silicium

Le silicium utilisé ici a été acheté à la société MTI corporation. Il est vendu comme étant un silicium pur à 99,9 % pour une taille moyenne de 50 nm.

2.1.1 Identification et nanostructuration des phases cristallines par DRX

Les résultats de la diffraction des rayons X réalisée sur ce silicium sont donnés dans la Figure 4-20 et le Tableau 4-7. Le diffractogramme est bien indexé avec la phase silicium qui cristallise dans le groupe d'espace cubique $Fd\bar{3}m$. La taille des cristallites de cette phase est de 83 ± 1 nm.

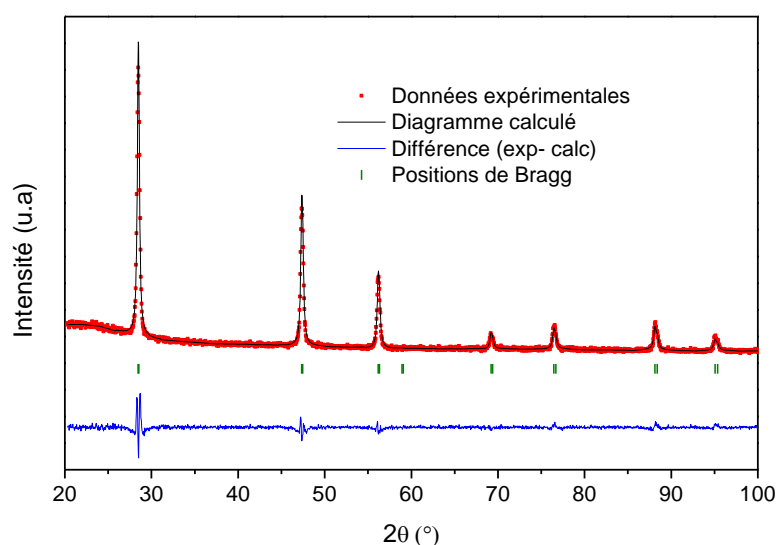


Figure 4-20 : Diffractogramme ajusté par analyse Rietveld du silicium de la société MTI corporation

Tableau 4-7 : Résultats de l'affinement Rietveld du silicium MTI corporation. Entre parenthèses sont donnés les écarts-type pour les derniers chiffres significatifs.

Phase	Groupe d'espace	Paramètre de maille a (Å)	R_B	R_{wp}	X^2	Taille des cristallites (nm)
Si	$Fd\bar{3}m$	5,4264 (6)	6,10	8,31	3,31	83 (1)

2.1.2 Morphologie des particules

La poudre de silicium MTI est constituée d'agglomérats assez gros qui peuvent aller jusqu'à 50 μm (Figure 4-21). L'image à plus fort grossissement montre que ces grosses particules sont constituées d'amas de plus petites particules

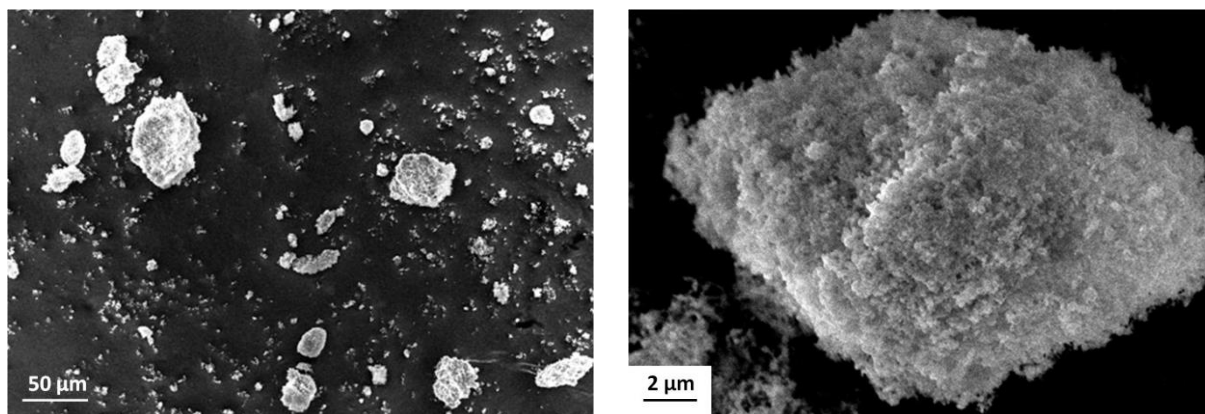
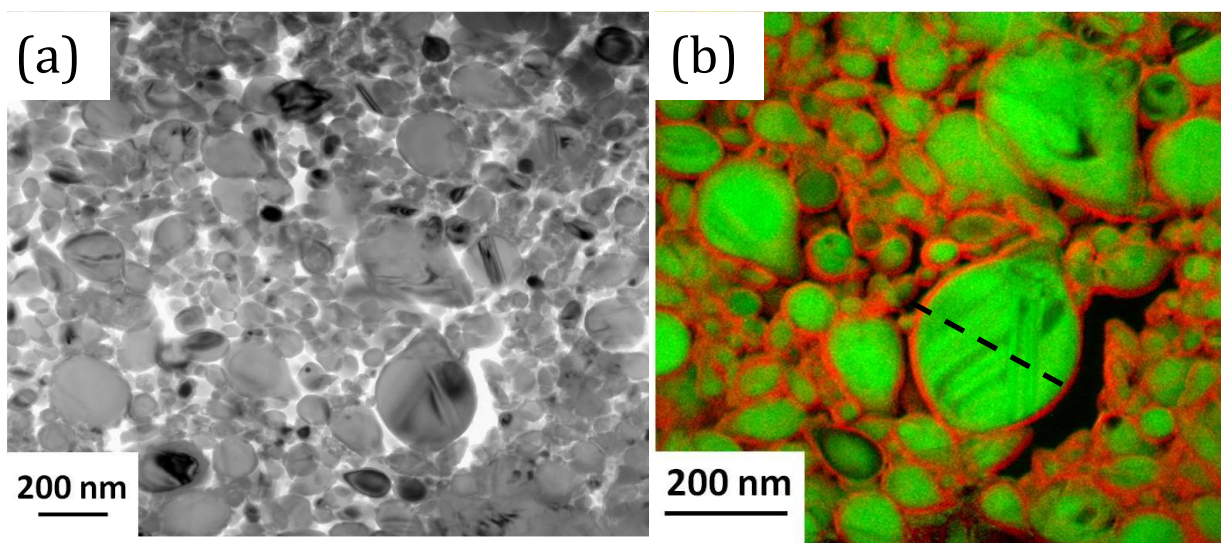


Figure 4-21 : Images MEB (en mode électrons secondaires) du silicium de la société MTI corporation

2.1.3 Nanostructure des particules

Pour étudier plus en détail la microstructure des particules à l'intérieur des agglomérats, des analyses MET ont été réalisées (Figure 4-22). Les particules de silicium sont sphériques et d'une taille médiane de 71 nm. La cartographie élémentaire montre une couronne d'oxygène tout autour des particules sphériques de silicium. La répartition des éléments le long de la ligne pointillée noire permet d'observer que la couronne est constituée d'oxygène et de silicium (superposition de l'oxyde et du silicium). Nous avons mesuré que la couche d'oxyde fait en moyenne 6 nm et que les particules ont une taille médiane de 70 nm. Le pourcentage volumique d'oxyde dans une particule de silicium est donc estimé à 43%.



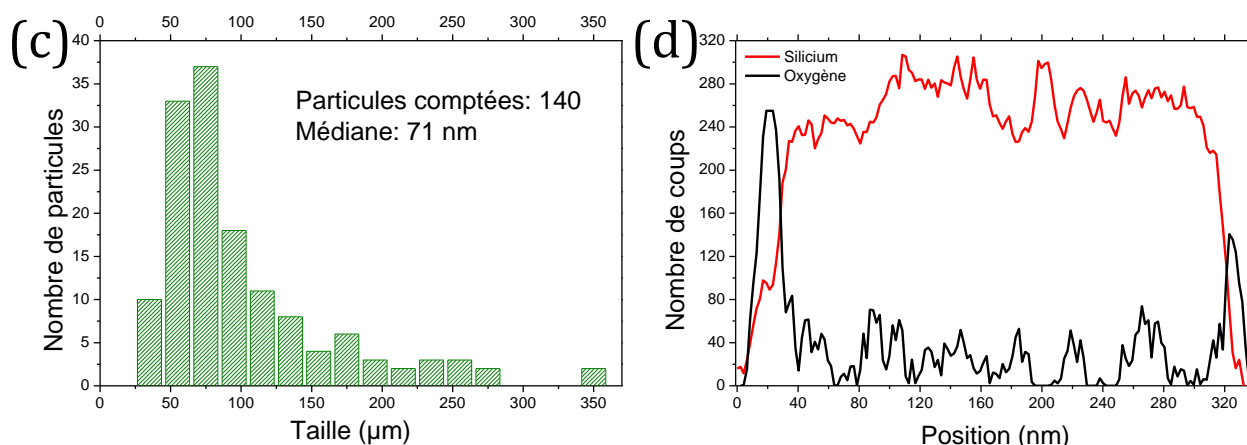


Figure 4-22 : (a) Image MET en champ clair silicium recouvert d'oxygène, (b) cartographie élémentaire (vert= silicium, rouge= oxygène), (c) histogramme de la taille des particules et (d) répartition en éléments le long de la ligne noire de l'image b.

2.2 Caractérisations structurales du composite

2.2.1 Identification et nanostructuration des phases cristallines par DRX

Deux composites à base de silicium oxydé ont été synthétisés, avec et sans ajout de carbone, pour étudier l'influence de la présence d'oxyde sur la réactivité des phases silicium/intermétallique durant le broyage. Lors du broyage sans ajout de carbone (Figure 4-23 et le Tableau 4-8), les phases cristallines $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$ et silicium sont conservées. Ceci est déjà étonnant car le broyage du composite sans carbone avec le silicium de référence dans la thèse de Z. Edfouf avait montré une disparition totale de la phase nickel-étain au profit d'une phase d'étain libre (voir chapitre 1). Ici, la réactivité entre le silicium et le nickel est limitée par la couche d'oxyde et la taille des particules. Quand une particule de silicium se brise lors de chocs mécaniques, une surface fraîche et non oxydée de silicium est mise à jour et peut réagir avec le composé intermétallique. Les particules étant ici de petites tailles (comparées au silicium de référence constitué de particules de silicium de 200 nm de diamètre), elles sont moins susceptibles de se casser lors du broyage. La surface non oxydée disponible pour la réaction avec l'intermétallique doit donc être plus faible que dans le silicium de référence.

Il faut toutefois remarquer qu'une quantité significative d'étain libre est produite durant le broyage ($\sim 5_m\%$). Il y a aussi un appauvrissement en nickel dans le composé intermétallique marqué par la formation d'une phase $\text{Ni}_{3.02}\text{Sn}_4$ à hauteur de $22_m\%$ en fin de broyage. Ces indicateurs montrent qu'il y a dans ce composite une certaine production d'intermétalliques Ni-Si. L'élargissement des pics est aussi présent mais moindre que sur le composite de référence (cf Figure 3-3 dans le chapitre 3). Ceci est remarquable car le carbone a un rôle amortisseur et un composite broyé sans carbone devrait se nanostructurer plus rapidement qu'un composite broyé avec ajout de carbone.

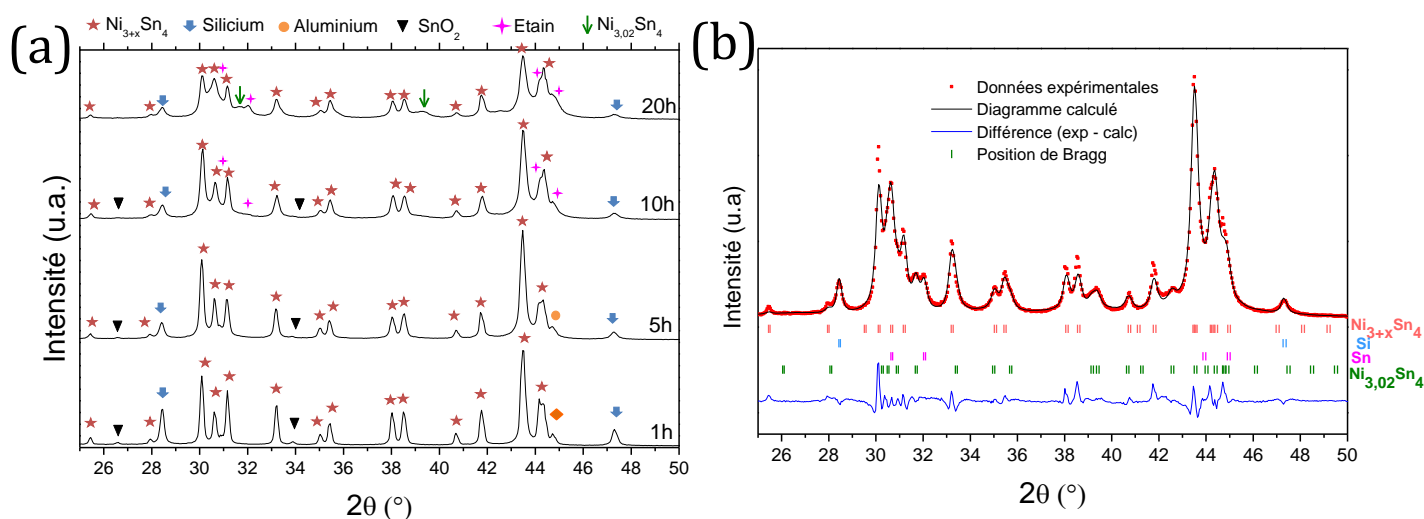


Figure 4-23 : (a) Diffractogrammes en fonction du temps de broyage du composite à base de silicium oxydé et broyé sans carbone, (b) diffractogramme ajusté par analyse Rietveld de ce composite broyé 20 h.

Tableau 4-8 : Résultats de l'affinement Rietveld du composite à base de silicium oxydé et broyé sans carbone pendant 20 h. Entre parenthèses sont donnés les écarts-type pour les derniers chiffres significatifs et en gras les paramètres non-affinés.

Phase	Groupe d'espace	Quantité de phase (%m)	Paramètres de maille			$\beta(^{\circ})$	x dans $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$	R_B	R_{wp}	χ^2
			a (Å)	b (Å)	c (Å)					
$\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$	<i>C2/m</i>	61 (3)	12,448 (2)	4,079 (1)	5,210 (1)	103.62 (1)	0,33	3,72		
Si	<i>Fd3m</i>	12 (2)	5,434 (1)					4,88	13,4	13,1
Sn	<i>I4₁/amd</i>	5 (1)	5,8317		3,1813			4,52		
$\text{Ni}_{3.02}\text{Sn}_4$	<i>C2/m</i>	22 (1)	12,229 (3)	4,048 (1)	5,207 (2)	104.98 (2)		5,26		

Lors du broyage avec l'ajout de carbone (Figure 4-24), les phases cristallines Ni_{3+x}Sn et silicium sont conservées. La quantité massique d'étain libre en fin de broyage est seulement de 2%. L'utilisation de la phase $\text{Ni}_{3.02}\text{Sn}_4$ est nécessaire pour indexer tous les pics de diffraction. Ces indicateurs prouvent qu'il persiste une faible réactivité entre le silicium et le nickel malgré la présence du carbone.

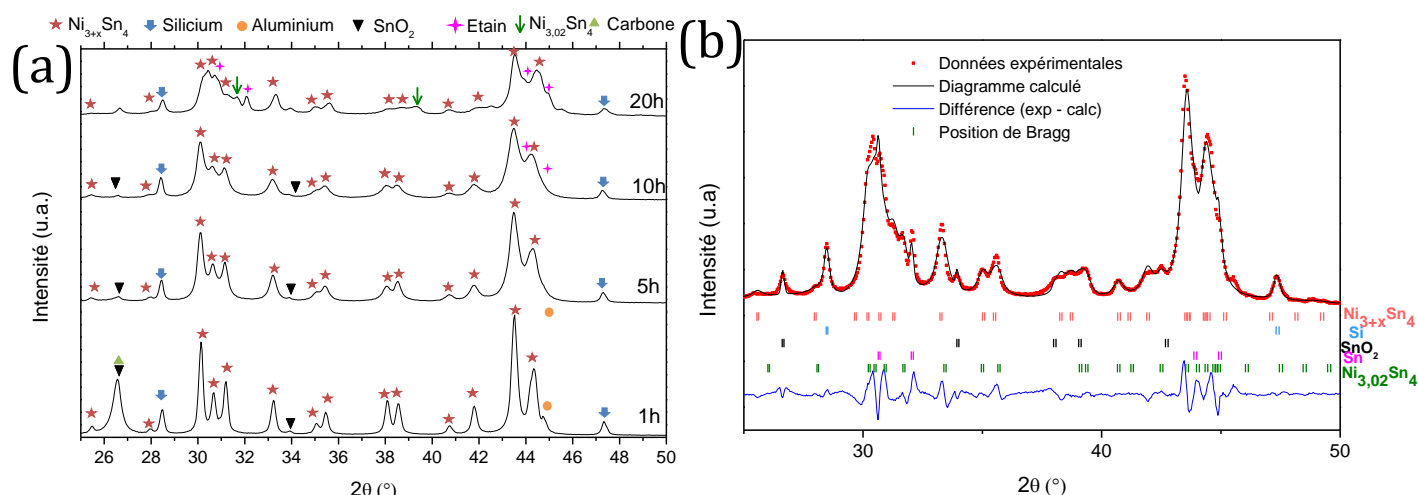


Figure 4-24 : (a) Diffractogrammes en fonction du temps de broyage du composite à base de silicium oxydé et broyé avec l'ajout de carbone, (b) diffractogramme ajusté par analyse Rietveld de ce composite broyé 20 h.

Tableau 4-9 : Résultats de l'affinement Rietveld du composite à base de silicium oxydé et broyé avec l'ajout de carbone pendant 20 h. Entre parenthèses sont donnés les écarts-type pour les derniers chiffres significatifs et en gras les paramètres non-affinés.

Phase	Groupe d'espace	Quantité de phase (% _{0m})	Paramètres de maille			$\beta(^{\circ})$	x dans $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$	R_B	R_{wp}	χ^2
			a (Å)	b (Å)	c (Å)					
$\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$	<i>C2/m</i>	58 (3)	12,405 (3)	4,074 (1)	5,211 (2)	103.90 (2)	0,45	3,87		
Si	<i>Fd3m</i>	10 (2)	5,430 (1)					3,47		
Sn	<i>I4₁/amd</i>	2 (1)	5,8318		3,1813			8,97	13,8	18,4
SnO_2	<i>P4₂/mnm</i>	1 (1)	4,733 (1)		3,180 (1)			17,6		
$\text{Ni}_{3,02}\text{Sn}_4$	<i>C2/m</i>	29 (1)	12,230 (3)	4,046 (1)	5,207 (2)	104.85 (2)		4,19		

La vitesse de diminution de la taille des cristallites (Figure 4-25) de la phase intermétallique dans les composites à base de silicium oxydé est assez identique à celle du composite de référence. Contrairement à ce qui a été observé dans le chapitre 3, la teneur en carbone a ici peu d'influence sur la vitesse de diminution de la taille des cristallites d'intermétallique. Elle a par contre une influence sur la vitesse de diminution de la taille des cristallites de silicium : avec carbone, la baisse est plus tardive que dans le composite broyé sans carbone.

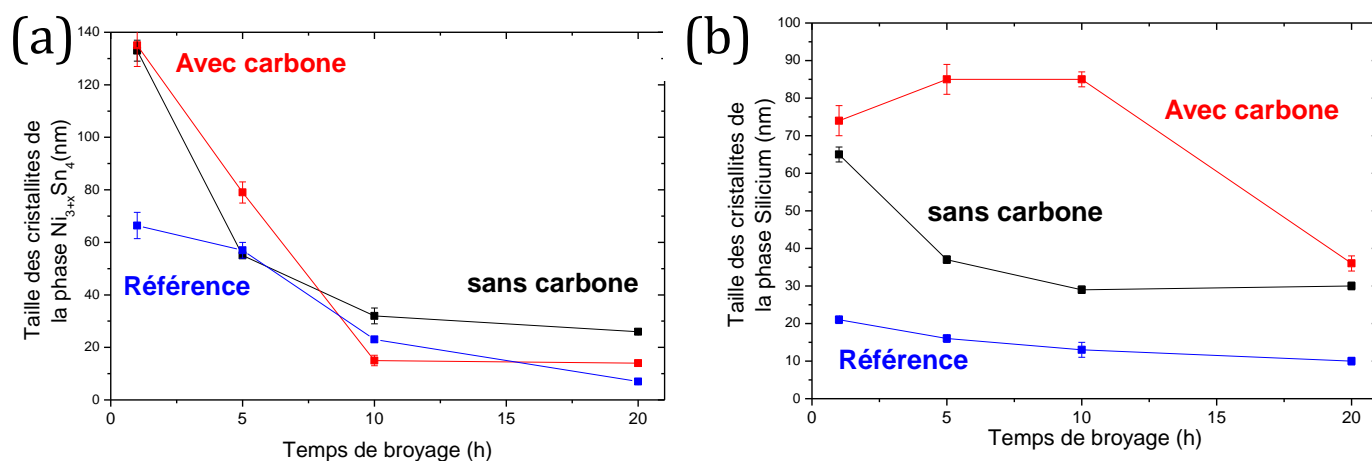
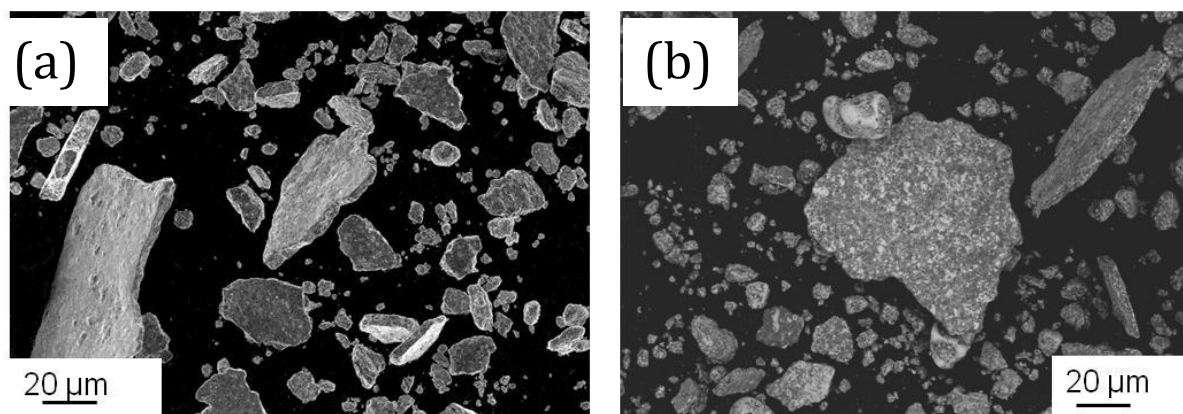


Figure 4-25 : Taille des cristallites des phases (a) $Ni_{3+x}Sn_4$ et (b) silicium en fonction du temps de broyage pour les deux composites à base de silicium recouvert d'oxyde comparées au composite de référence du chapitre 3.

2.2.2 Morphologie et taille des particules

La Figure 4-26 donne les observations MEB faites sur le composite broyé sans ajout de carbone. Les particules de ce composite sont des plaquettes dont la taille est située autour de 4 μm . Leur taille peut aller jusqu'à 100 μm . L'observation en mode électrons rétrodiffusés permet d'examiner la morphologie à l'intérieur des particules. Elle est inhomogène. Il y a des zones très sombres attribuées à des agglomérats de particules de silicium et des zones de deux niveaux de gris attribuées à des intermétalliques $Ni_{3+x}Sn$.



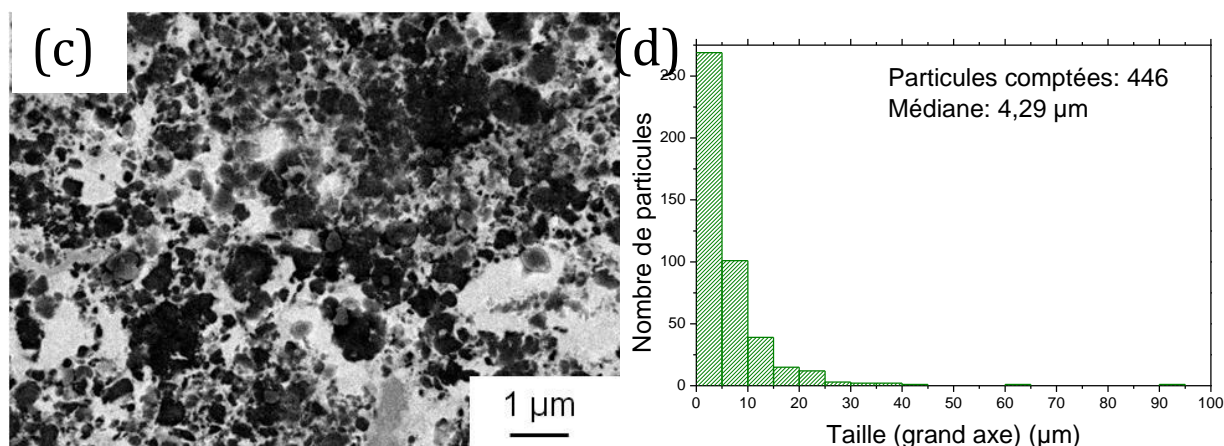


Figure 4-26 : Images MEB de la morphologie des particules du composite à base de silicium oxydé broyé sans carbone (a) en mode électrons secondaires (b), (c) en mode électrons rétrodiffusés et (d) histogramme de la taille des particules (mesurée selon le plus grand axe de chaque particule)

La Figure 4-27 regroupe les observations MEB faites sur le composite broyé avec l'ajout de carbone. Il est composé de particules sphériques et granuleuses d'une taille médiane de 2 μm . Morphologiquement, il est assez semblable au composite de référence du chapitre 3. En mode électrons rétrodiffusés (figure c), aucune phase n'est distinguable clairement à cause de l'agglomération des particules.

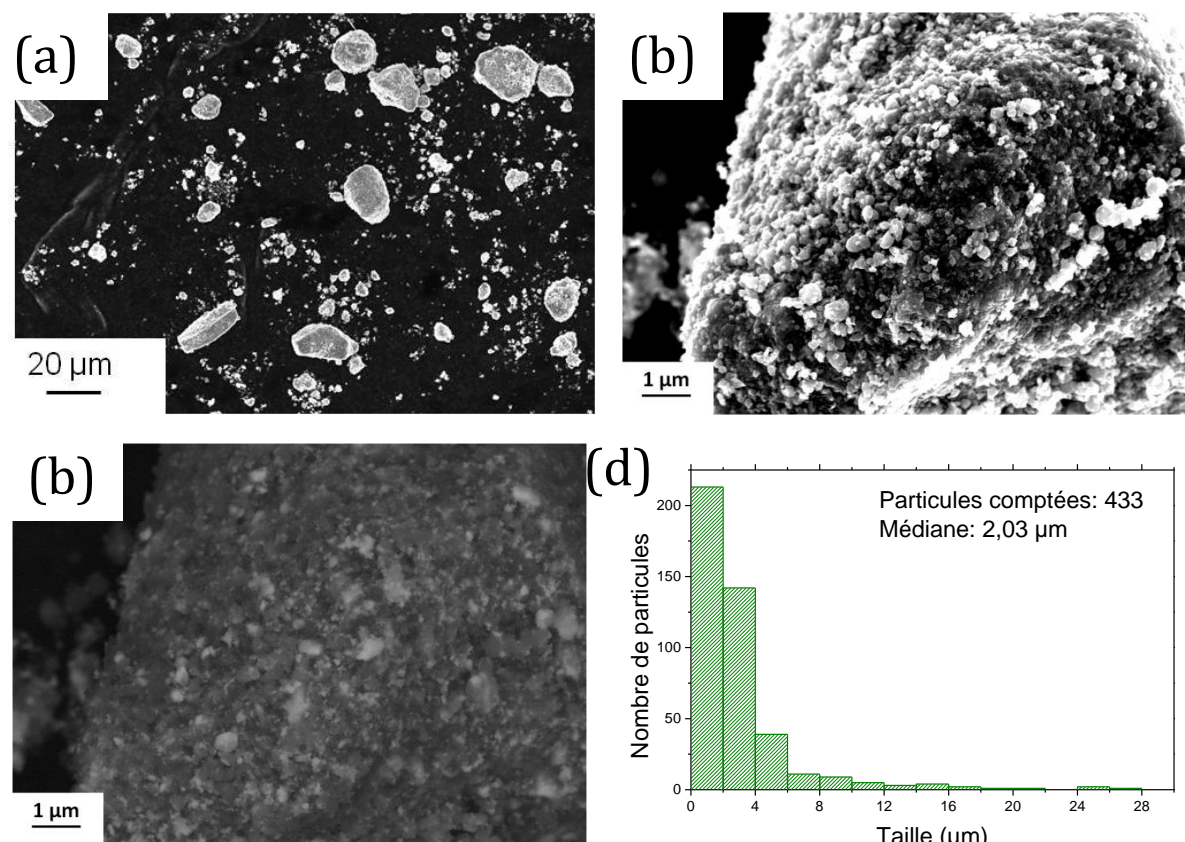


Figure 4-27 : Images MEB de la morphologie des particules du composite à base de silicium oxydé broyé avec carbone (a), (b) en mode électrons secondaires, (c) en mode électrons rétrodiffusés et (d) histogramme de la taille des particules.

2.3 Caractérisations électrochimiques des composites

Les résultats électrochimiques de ces composites à base de silicium oxydé sont présentés dans la Figure 4-28.

Les capacités obtenues lors des tests galvanostatiques de ces composites sont beaucoup plus faibles que celle du composite de référence. Ainsi après 3 cycles elles sont de 320 mAh.g⁻¹ pour le composite broyé sans ajout de carbone, de 430 mAh.g⁻¹ pour le composite broyé avec ajout de carbone contre 700 mAh.g⁻¹ pour le composite de référence.

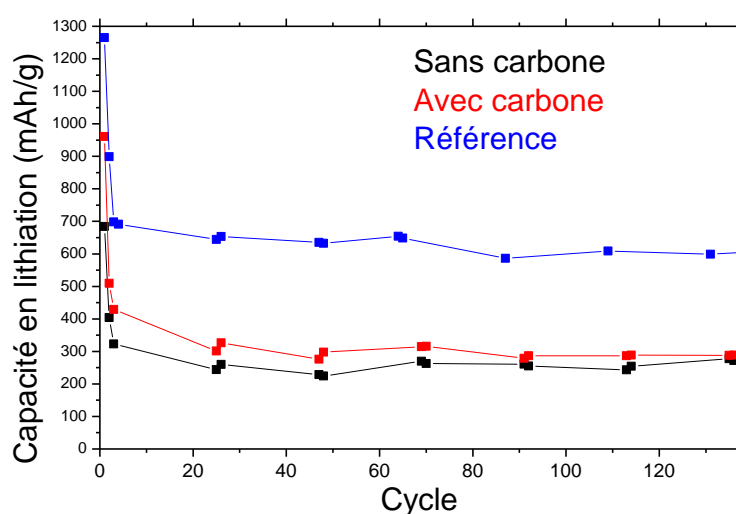


Figure 4-28 : Capacités en fonction du nombre de cycles pour les composites à base de silicium oxydé comparées au composite de référence

Les capacités irréversibles de premiers cycles sur ces composites sont très importantes 31 et 36% respectivement sans et avec carbone (Tableau 4-10). Les proportions de capacités théoriques cyclées sont aussi très faibles (<40%) comparées au composite de référence. Ces composites cumulent donc deux difficultés : un fort irréversible et un mauvais accès à la capacité disponible.

Tableau 4-10 : Comparaison entre les résultats électrochimiques pour les composites à base de silicium oxydé et le composite de référence en fonction de la capacité théorique

	Sans carbone ajouté	Avec carbone ajouté	Référence
Capacité théorique Q_{th} (mAh.g ⁻¹)	1332	1207	1207
% Capacité irréversible 1 ^{er} cycle	31%	36%	19%
% Q_{th} au 1 ^{er} cycle de lithiation	51%	79%	99%
% Q_{th} au 3 ^e cycle de lithiation	24%	35%	58%
% Q_{th} au 50 ^e cycle de lithiation	17%	23%	53%
% Q_{th} au 100 ^e cycle de lithiation	19%	23%	50%

Concernant la stabilité (Figure 4-29), les niveaux bas de ces deux composites augmentent moins rapidement que celui du composite de référence ; la proportion de lithium consommée de manière irréversible s'accroît moins vite que dans ce dernier. Dans ces composites, une faible proportion du matériau est active face au lithium, le fatigue du matériau (gonflement, dégonflement) est donc plus faible ce qui peut expliquer la présence d'une SEI plus stable.

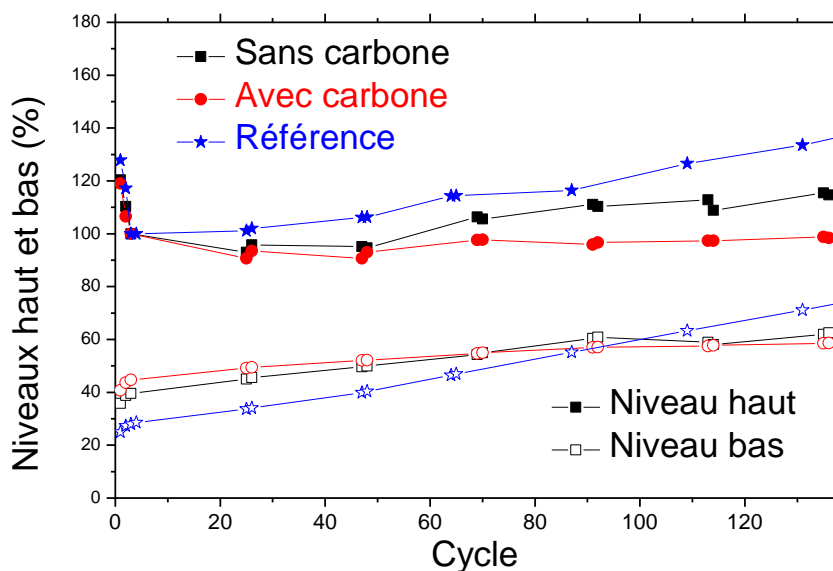


Figure 4-29 : Niveaux haut et bas en fonction du nombre de cycles pour les composites à base de silicium oxydé comparés au composite de référence.

La réactivité sur ces composites est bien entendue beaucoup plus faible (Figure 4-30). Les principaux pics sont présents sauf le pic anodique vers 0.30 V qui est très faible, voir inexistant, lors des cyclages des composites à base de silicium oxydé. Ce pic est caractéristique de la délithiation des phases Li_xSi très riches en lithium. L'absence de ce pic montre donc une faible réactivité du silicium dans ces matériaux. La réactivité de ces deux composites est très similaire quelque soit la teneur en carbone.

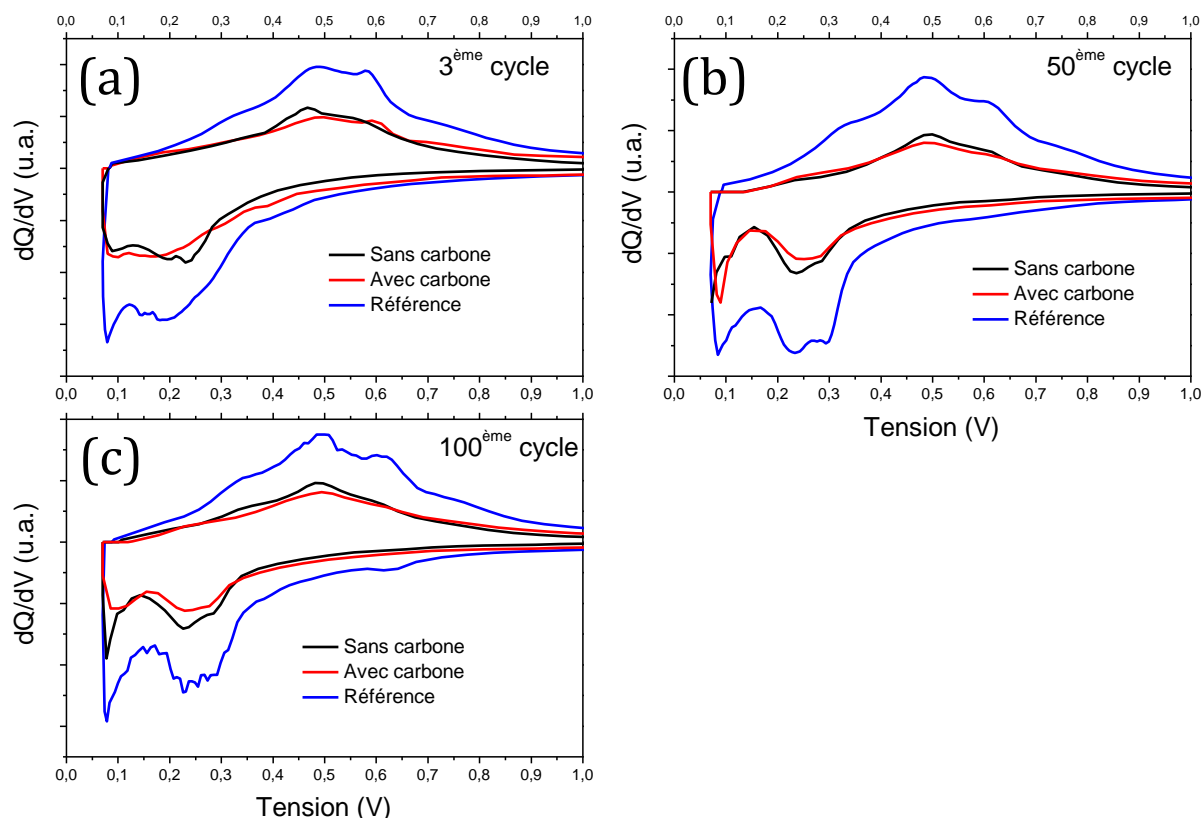
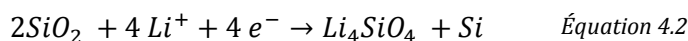
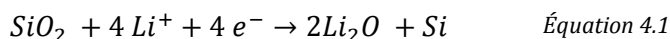


Figure 4-30 : Dérivées dQ/dV des composites à base de silicium oxydé comparées au composite de référence après (a) 3, (b) 50 et (c) 100 cycles

Les mécanismes proposés pour la lithiation de SiO_2 par Guo *et coll.* peuvent expliquer le fort irréversible rencontré pendant le premier cycle [6] : l'oxyde de silicium peut réagir avec le lithium selon deux chemins réactionnels (Équation 4.1 et Équation 4.2) pour former de manière irréversible du Li_2O et du Li_4SiO_4 en produisant du silicium. Le silicium ainsi formé réagit ensuite selon l'Équation 4.3 et apporte de la capacité réversible. Une forte quantité de lithium, ayant réagi durant le premier cycle, est donc perdue de manière irréversible.



Concernant la capacité, une couche d'oxyde de silicium native épaisse peut avoir un effet passivant sur la particule de silicium, empêchant ainsi une partie du silicium de réagir. Il a été montré qu'en diminuant ou en supprimant l'oxydation sur de petites particules de silicium les

résultats électrochimiques sont significativement améliorés [7–9]. La capacité peut passer ainsi de 1320 mAh.g⁻¹ pour un silicium oxydé à 3750 mAh.g⁻¹ pour le silicium décapé [9]. Dans le cas de notre composite, cette perte en capacité est inacceptable pour une stabilisation de la SEI qui reste limitée.

2.4 Récapitulatif

Un silicium avec une faible taille de particule a été utilisé dans ce paragraphe. Sa surface s'est révélée fortement oxydée.

- L'oxyde prévient la réaction entre le composé intermétallique et le silicium durant le broyage même lors du broyage sans carbone.
- L'absence ou la présence de carbone a peu d'effet sur la vitesse de diminution de la taille des cristallites de l'intermétallique.
- Une forme en plaquette est obtenue après broyage sans carbone. A l'intérieur des plaquettes, une matrice hétérogène entourant des agglomérats de silicium a été observée.
- Les capacités électrochimiques obtenues avec ces composites à base de silicium oxydé sont très faibles. Il y a à la fois des problèmes d'irréversibilité et de chargeabilité sur ces composites probablement dus à la présence de l'oxyde natif.

3 Résumé de ce chapitre

Dans ce chapitre, deux siliciums modifiés en surface par la présence d'une couronne de carbone ou d'oxyde ont été utilisés en remplacement du silicium de référence utilisé dans le Chapitre 3. Des composites broyés avec et sans ajout de carbone ont été ensuite synthétisés. Les résultats des caractérisations structurales sur ces composites sont donnés dans le Tableau 4-11 et comparés à ceux du composite de référence (quelques résultats obtenus par Z. Edfouf avec le composite à base de silicium de référence broyé sans carbone sont aussi indiqués). Le premier élément remarquable est la différence de morphologie entre les composites broyés sans l'ajout de carbone et ceux broyés avec carbone. Les particules des composites broyés sans l'ajout de carbone ont la forme de plaquettes à l'intérieur desquelles des particules de silicium sont entourées d'une matrice sub-micrométrique d'homogénéité variable. La modification de la chimie de surface permet de limiter la réaction entre le silicium et l'intermétallique Ni-Sn lors du broyage. Ainsi les composites à base de silicium carboné et de silicium oxydé ne contiennent respectivement que 3 et 5% d'étain libre après 20 h de broyage contre 55% dans le composite à base de silicium de référence. La modification de la chimie de surface du silicium joue donc un rôle protecteur lors de la mécanosynthèse des matériaux composites. Les caractérisations faites sur les composites broyés avec carbone sont assez similaires.

Tableau 4-11 : Récapitulatif des caractérisations structurales en fonction des teneurs en silicium et en carbone

Matrice Morphologie des particules Quantité d'étain libre (%_m) Taille des cristallites de la phase Ni_{3+x}Sn₄ Taille des cristallites de la phase Si				
Carbone ajouté	Type de silicium	Silicium carboné	Silicium oxydé	Silicium de référence
0%		Matrice homogène Plaquette 3% Sn libre 7 nm 32 nm	Matrice hétérogène Plaquette 5% Sn libre 15 nm 30 nm	Matrice hétérogène (zones riches en étain) 55% Sn libre
15%		Matrice homogène Sphérique et granuleuse 1% Sn libre 13 nm 34 nm	Sphérique et granuleuse 2% Sn libre 27 nm 35 nm	Matrice homogène Sphérique et granuleuse 1% Sn libre 7 nm 10 nm

* Les composites considérés ont été broyés 20 h

Les principaux résultats électrochimiques de ces composites sont résumés dans le Tableau 4-12. Les résultats des composites à base de silicium oxydé (broyé avec ou sans carbone ajouté) se sont révélés insatisfaisants avec des performances équivalentes au carbone graphite. Deux phénomènes permettent d'expliquer ces résultats. L'oxydation de surface isole électriquement la particule de silicium et empêche le lithium de pénétrer à l'intérieur de ces particules. De plus la réduction de cet oxyde de surface lors du premier cycle provoque un fort irréversible.

Les capacités obtenues avec les composites à base de silicium carboné sont proches de celles du composite de référence broyé avec carbone. On peut ainsi affirmer que la forme des particules (plaquettes ou sphères) n'influe pas significativement sur les performances électrochimiques. Néanmoins l'ajout de carbone graphite permet une limitation de la consommation irréversible en lithium.

Tableau 4-12 : Récapitulatif des caractérisations structurales en fonction des teneurs en silicium et en carbone

Type de silicium		Type de silicium		
Carbone ajouté		Silicium carboné	Silicium oxydé	Silicium de référence
0%		1122	1332	1356
		993	465	710
		672	318	440
		Consommation irréversible de lithium	Consommation irréversible de lithium limitée	Sn : ☺
		Ni_{3+x}Sn₄ : ☺	Ni_{3+x}Sn₄ : ☺	Si : ☺
15%		1025	1207	1207
		795	615	995
		628	420	691
		Consommation irréversible de lithium limitée	Consommation irréversible de lithium limitée	Consommation irréversible de lithium
		Ni_{3+x}Sn₄ : ☺	Ni_{3+x}Sn₄ : ☺	Ni_{3+x}Sn₄ : ☺
		Si : ☺	Si : ☺	Si : ☺

La modification de la chimie de surface du silicium est donc une solution efficace pour limiter la réaction entre le silicium et le composé intermétallique Ni-Sn lors du broyage. Il faut cependant veiller à ce que cette modification n'isole pas la particule et n'empêche pas la

lithiation du silicium comme cela a été observé dans le cas du silicium oxydé. L'utilisation du silicium carboné à l'intérieur d'un composite broyé avec ajout de carbone permet une meilleure stabilisation de la SEI pour une capacité équivalente à celle obtenue avec le composite de référence. Il serait donc judicieux d'utiliser cette approche dans le cadre d'un développement de ce matériau d'électrode.

Bibliographie

- [1] M.-S. Wang, L.-Z. Fan, Silicon/carbon nanocomposite pyrolyzed from phenolic resin as anode materials for lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources* **244** (2013), 570–574.
- [2] J. Yu, J. Yang, X. Feng, et al., Uniform Carbon Coating on Silicon Nanoparticles by Dynamic CVD Process for Electrochemical Lithium Storage, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **53** (2014), 12697–12704.
- [3] Z. Edfouf, THÈSE Étude de nouveaux matériaux composites de type Si/Sn-Ni/Al/C pour électrode négative de batteries lithium ion, Université Paris-Est Créteil, (2011), 252 p.
- [4] P. R. Abel, Y.-M. Lin, H. Celio, et al., Improving the Stability of Nanostructured Silicon Thin Film Lithium-Ion Battery Anodes through Their Controlled Oxidation, *Acs Nano* **6** (2012), 2506–2516.
- [5] H. Yoo, J.-I. Lee, H. Kim, et al., Helical Silicon/Silicon Oxide Core–Shell Anodes Grown onto the Surface of Bulk Silicon, *Nano Letters* **11** (2011), 4324–4328.
- [6] B. Guo, J. Shu, Z. Wang, et al., Electrochemical reduction of nano-SiO₂ in hard carbon as anode material for lithium ion batteries, *Electrochemistry Communications* **10** (2008), 1876–1878.
- [7] M. T. McDowell, S. W. Lee, I. Ryu, et al., Novel Size and Surface Oxide Effects in Silicon Nanowires as Lithium Battery Anodes, *Nano Letters* **11** (2011), 4018–4025.
- [8] C.-M. Park, W. Choi, Y. Hwa, et al., Characterizations and electrochemical behaviors of disproportionated SiO and its composite for rechargeable Li-ion batteries, *Journal of Materials Chemistry* **20** (2010), 4854–4860.
- [9] S. Xun, X. Song, M. E. Grass, et al., Improved Initial Performance of Si Nanoparticles by Surface Oxide Reduction for Lithium-Ion Battery Application, *Electrochemical and Solid State Letters* **14** (2011), A61–A63.

Chapitre 5

Influence de la nature de l'intermétallique sur les propriétés électrochimiques

Dans ce chapitre, plusieurs composés ont été utilisés en remplacement de l'intermétallique $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$ au sein du matériau composite. Un alliage eutectoïde de zinc-aluminium a tout d'abord été étudié puis un intermétallique de cuivre-étain pour finir avec un alliage de cobalt-étain. Les propriétés structurales et électrochimiques de ces trois composés, ainsi que des composites élaborés à partir de ces alliages ont ici été étudiées.

Table des matières

1	UTILISATION D'UN ALLIAGE ZINC ALUMINIUM	157
1.1	BIBLIOGRAPHIE.....	157
1.1.1	<i>Idée de l'étude.....</i>	157
1.1.2	<i>Superplasticité à température ambiante</i>	157
1.1.3	<i>L'aluminium comme électrode négative dans les accumulateurs Li-ion.</i>	159
1.1.4	<i>Utilisation du zinc comme électrode négative dans les accumulateurs Li-ion.</i>	159
1.2	CARACTERISATION DE L'ALLIAGE.....	159
1.2.1	<i>Caractérisations structurales</i>	160
1.2.2	<i>Caractérisations électrochimiques</i>	162
1.3	CARACTERISATIONS STRUCTURALES DU COMPOSITE	164
1.3.1	<i>Identification des phases cristallines par DRX.....</i>	164
1.3.2	<i>Morphologie et taille des particules.....</i>	165
1.3.3	<i>Distribution des phases à l'intérieur des particules.....</i>	166
1.4	CARACTERISATIONS ELECTROCHIMIQUES.....	167
1.5	RECAPITULATIF	170
2	UTILISATION D'UN INTERMETALLIQUE DE CUIVRE ETAIN	171
2.1	OBJECTIF DE L'ETUDE	171
2.2	SYNTHESE ET CARACTERISATION STRUCTURALE DE L'INTERMETALLIQUE	172
2.3	CARACTERISATIONS STRUCTURALES DES COMPOSITES	173
2.4	CARACTERISATIONS ELECTROCHIMIQUES DU COMPOSITE.....	174
2.5	RECAPITULATIF	179
3	UTILISATION D'UN INTERMETALLIQUE DE COBALT ETAIN	180
3.1	SYNTHESE ET CARACTERISATION DU PRECURSEUR	181
3.1.1	<i>Caractérisations structurales</i>	181
3.1.2	<i>Caractérisations électrochimiques</i>	183
3.2	CARACTERISATIONS STRUCTURALES DU COMPOSITE	185
3.2.1	<i>Identification et nanostructuration des phases cristallines par DRX.....</i>	185
3.2.2	<i>Morphologie et taille des particules.....</i>	188
3.2.3	<i>Distribution des phases à l'intérieur des particules.....</i>	189
3.3	CARACTERISATIONS ELECTROCHIMIQUES.....	190
3.4	RECAPITULATIF	193
4	RESUME DE CE CHAPITRE	194
	BIBLIOGRAPHIE	196

1 Utilisation d'un alliage zinc aluminium

1.1 Bibliographie

1.1.1 Idée de l'étude

L'utilisation de matériaux ayant des propriétés mécaniques remarquables est intéressante pour accommoder les déformations du silicium se produisant lors de la lithiation. Parmi ces matériaux, on compte les alliages superélastiques et superplastiques. Les alliages superplastiques sont des matériaux polycristallins susceptibles de subir d'importantes déformations avant rupture. Cette propriété apparaît souvent à haute température et sur des matériaux ayant une microstructure très fine (autour du micromètre) [1]. L'idée de cette étude est de trouver un matériau pouvant présenter cette propriété pour l'utiliser en remplacement de l'intermétallique $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$.

1.1.2 Superplasticité à température ambiante

La température d'utilisation donnée par les fabricants pour les batteries lithium-ion est couramment comprise entre -20 et 60°C [2]. Or la superplasticité est une propriété intervenant souvent à haute température car le mécanisme principal intervenant lors des déformations est le glissement aux joints de grains. Pour notre application, des matériaux pouvant avoir des propriétés superplastiques à une température proche de l'ambiante ont été recherchés. Les matériaux répondant à ce cahier des charges sont listés dans le Tableau 5-1 avec leurs avantages et inconvénients.

Le meilleur candidat est le Zn-22Al. Cependant ce matériau peut avoir un seuil de température de superplasticité élevé en fonction des caractéristiques du matériau. La superplasticité d'un matériau dépend de la capacité des joints de grains à glisser entre eux et donc de deux caractéristiques principales : la température et la taille de grain. Plus la taille de grain est faible, plus la température de seuil sera basse car le glissement aux joints de grains sera facilité [1,3,4].

Dans le cas du Zn-22Al, pour avoir une superplasticité à température ambiante la littérature donne des tailles de grain allant de 0,25 à 2,5 μm [5,6,3,4,7]. Pour une même taille de grain, les conditions de synthèse peuvent aussi être un facteur important [4,7]. Les meilleurs résultats sont obtenus par des méthodes de mise en forme introduisant des dislocations comme par exemple l'extrusion coudée à aires égales.

Tableau 5-1 : Matériaux pouvant avoir des propriétés superplastiques à basse température

Matériau (nom courant)	Composition massique	Référence	Température seuil de plasticité (°C)	Avantages/ Inconvénients
Mg-9Li	Mg _{0.91} Li _{0.09}	[1]	150 à 250	Réactivité du magnésium (potentiel très bas). Température seuil trop élevée.
Bi-4Sn	Bi _{0.96} Sn _{0.04}	[1]	30	Prix de l'étain et du bismuth. Réactivité face au lithium.
Pb-62Sn	Pb _{0.38} Sn _{0.62}	[1]	20 à 100	Toxicité du plomb. Réactivité de l'étain face au lithium.
Zn-22Al	Zn _{0.78} Al _{0.22}	[1,4]	Température ambiante à 205	Réactivité du zinc et de l'aluminium face au lithium. Prix.

Le Zn-22Al (composition atomique Zn_{0.58}Al_{0.42}) est un alliage eutectoïde (Figure 5-1). Cette transformation (1 phase solide -> 2 phases solides) favorise l'apparition de grains fins puisqu'un grain monophasé est divisé au moins en deux grains de composition différente. Cette réaction a lieu de manière spontanée et rapide après trempe [3].

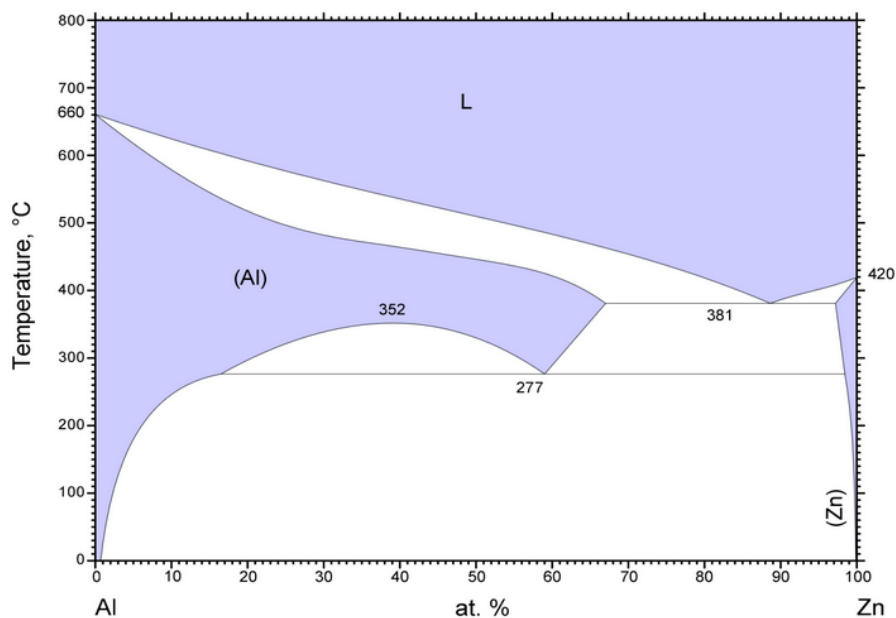


Figure 5-1 : Diagramme de phase binaire zinc aluminium [8]

1.1.3 L'aluminium comme électrode négative dans les accumulateurs Li-ion

Plusieurs études ont été réalisées sur la réactivité de l'aluminium avec le lithium en raison de sa bonne capacité théorique (993mAh.g^{-1} dans le cas de AlLi) [9]. L'aluminium, comme le silicium, subit une importante expansion volumique de l'ordre de 100% lors de la lithiation [10].

Comme pour le silicium, des nanostructures d'aluminium sont souvent utilisées pour accommoder les changements volumiques : nanofils [11] et couches minces [12]. Néanmoins Sun *et coll.* ont démontré que l'utilisation de particules trop fines n'était pas idéale à cause de la formation d'oxydes natifs. La taille idéale de particule se situant autour de $15\mu\text{m}$ [13]. Des composites sont aussi utilisés dans le même objectif ; composite à base de fer-aluminium (Fe_2Al_5) [14] ou d'aluminium renforcé par des particules de SiC [15]. Whittingham *et coll.* ont démontré que l'utilisation d'un composite à base d'eutectique de silicium et d'aluminium broyé avec du graphite permet une meilleure tenue en cyclage que l'utilisation d'un composite d'aluminium broyé seulement avec du graphite [16]. Les meilleurs résultats ont été obtenus par Lei *et coll.* (poudre d'aluminium) et par Whittingham *et coll.* (composite Al-Si-graphite) avec des capacités respectives de 608 et 650mAh.g^{-1} pendant une dizaine de cycles [13,16]. Globalement les études sur l'aluminium montrent une forte diminution de capacité lors des premiers cycles qui entraîne une faible durée de vie.

Sur le diagramme de phase de Al-Li les phases AlLi, Al_2Li_3 et Al_4Li_9 existent à température ambiante [17]. La phase AlLi est majoritairement observée dans la littérature mais plusieurs auteurs ont aussi observé la formation de l'alliage Al_4Li_9 lors de la lithiation [11,18].

1.1.4 Utilisation du zinc comme électrode négative dans les accumulateurs Li-ion

Peu d'études existent sur l'utilisation du zinc comme électrode dans les accumulateurs lithium-ion du fait de sa faible capacité théorique. En effet, la phase la plus riche en lithium sur le diagramme de phase de Li-Zn est la phase LiZn qui a une capacité théorique de 410mAh/g . Les autres phases existantes à température ambiante sont LiZn_4 , Li_2Zn_5 , LiZn_2 et Li_2Zn_3 [19]. Le zinc est souvent utilisé au sein de composites tels que ZnO-SnO₂ [20], graphite-zinc [21] ou sous forme de films minces de SiZn [22].

Sohn *et coll.* ont démontré que le broyage du zinc avec du silicium et du carbone pour former un composite Si-Zn-C améliore la stabilité en cyclage par rapport à des composites Zn-C ou Si-C [23]. Une capacité de 607mAh/g pendant plus de 40 cycles a été obtenue avec ces composites.

1.2 Caractérisation de l'alliage

Un matériau de composition massique $\text{Zn}_{0,77}\text{Al}_{0,23}$ a été fourni par la société Umicore. Ce composé a été préparé par atomisation gazeuse.

1.2.1 Caractérisations structurales

Le diagramme de diffraction de la poudre $\text{Zn}_{0,77}\text{Al}_{0,23}$ est donné dans la Figure 5-2. Cette poudre est composée de deux phases distinctes ; d'une part du zinc et d'autre part de l'aluminium.

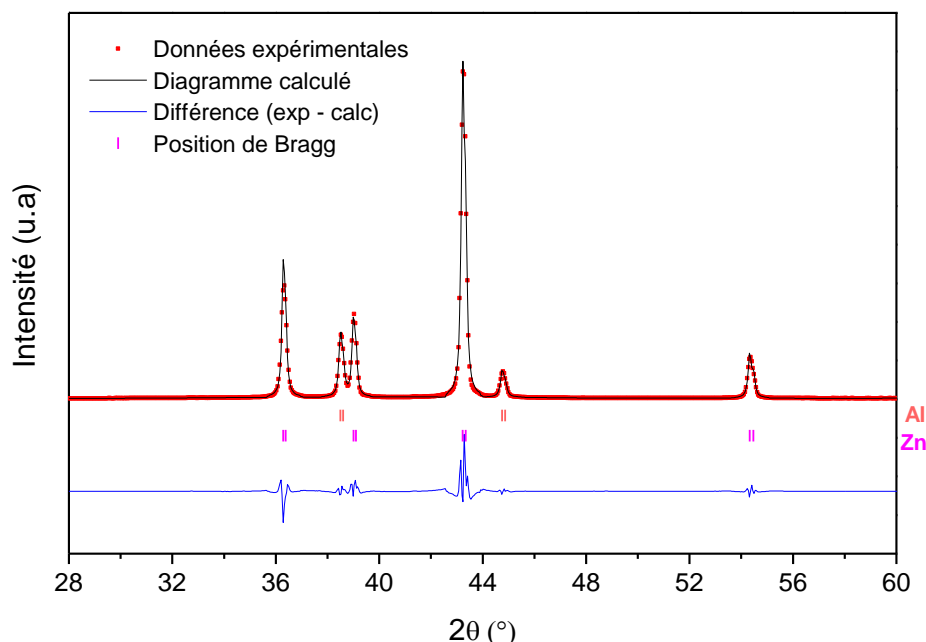


Figure 5-2 : Diffractogramme ajusté par analyse Rietveld du $\text{Zn}_{0,77}\text{Al}_{0,23}$

La composition massique dans cet échantillon déterminée par l'affinement Rietveld est de 27% pour l'aluminium et de 73% pour le zinc (Tableau 5-2). Les volumes de ces phases sont de $66,40 \text{ Å}^3$ et $30,45 \text{ Å}^3$ respectivement pour l'aluminium et le zinc.

Tableau 5-2 : résultats de l'affinement Rietveld du $\text{Zn}_{0,77}\text{Al}_{0,23}$. Entre parenthèses sont donnés les écarts-type pour les derniers chiffres significatifs.

Phase	Groupe d'espace	Quantité de phase (% _m)	Paramètres de maille		Taille cristallites (nm)	V (Å ³)	R _B	R _{wp}	χ ²
			a (Å)	b (Å)					
Al	C2/m	27 (3)	4,0493 (1)		88 (2)	66,398 (3)	5,19		
Zn	Fd3m	73 (3)	2,6651 (1)	4,946 (1)	93 (2)	30,447 (3)	4,59	7,92	26,8

Les images MEB faites sur le $\text{Zn}_{0,77}\text{Al}_{0,23}$ (Figure 5-3) montrent que cette poudre est composée de particules sphériques ou allongées. Les grossissements plus importants laissent apparaître une microstructure eutectoïde interconnectée constituée de deux phases. Au vu des

rayons X, la phase la plus claire est attribuée au zinc et la phase la plus foncée à l'aluminium. La présence de domaines fins est positive puisque une faible taille de grains favorise le caractère super plastique d'un matériau (taille des cristallites de 88 et 93 nm respectivement pour l'aluminium et le zinc). La taille des particules se situe autour de 2 μm (Figure 5-4).

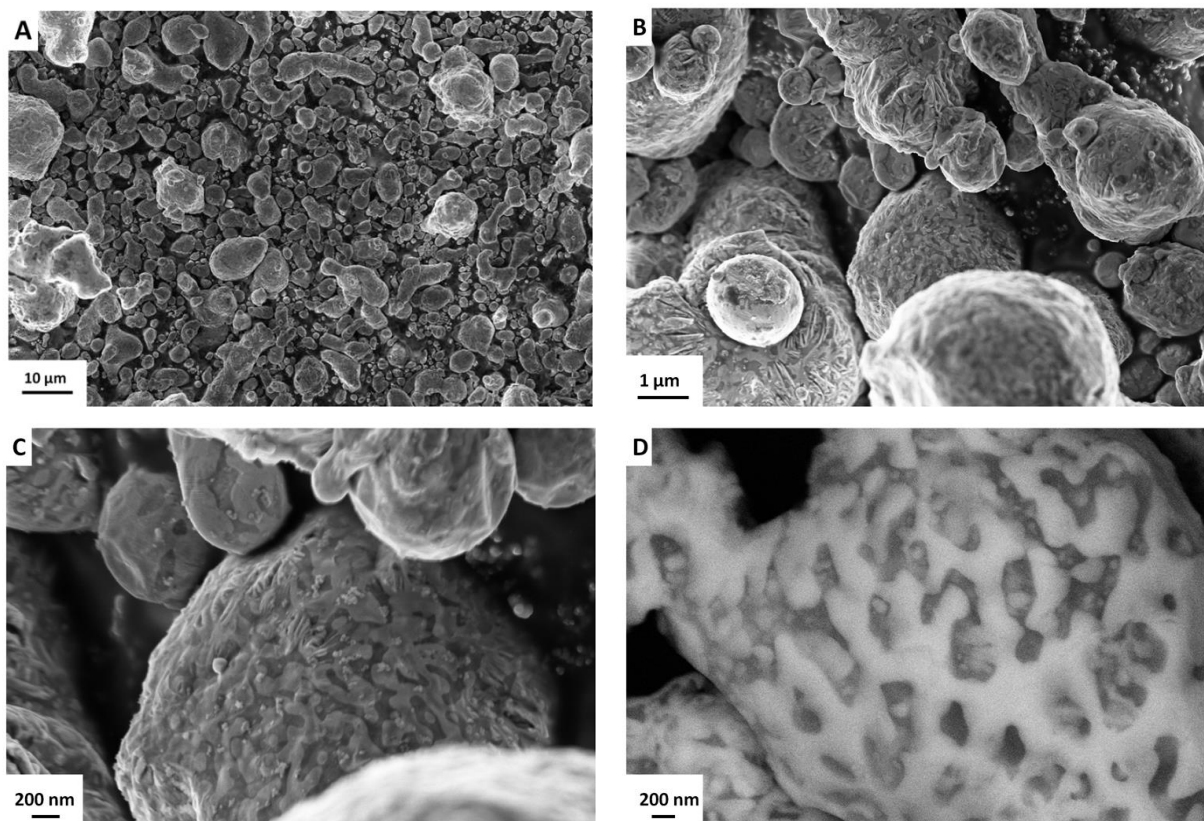


Figure 5-3 : Images MEB du $\text{Zn}_{0,77}\text{Al}_{0,23}$ (A), (B), (C) en mode électrons secondaires et (D) en mode électrons rétrodiffusés

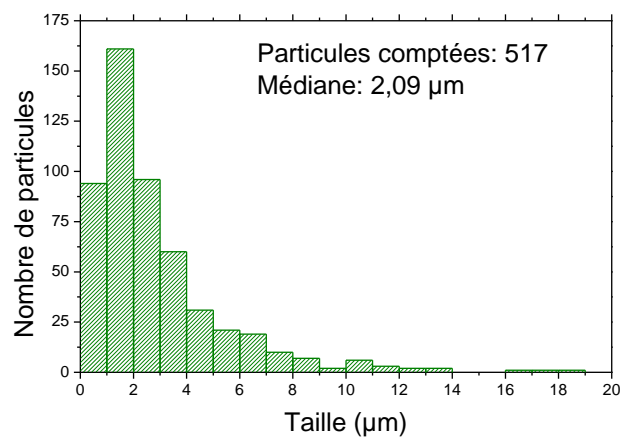


Figure 5-4: Histogramme de la taille des particules de $\text{Zn}_{0,77}\text{Al}_{0,23}$.

1.2.2 Caractérisations électrochimiques

L'alliage $\text{Zn}_{0,77}\text{Al}_{0,23}$ a été caractérisé par voltamétrie cyclique (Figure 5-5). Plusieurs pics apparaissent pendant le balayage du potentiel. En lithiation, on observe un pic principal vers 0,05 V qui se décale vers 0,1 V jusqu'au douzième cycle. Ce pic correspond à la fois à la lithiation de l'aluminium [24] et du zinc [21]. Un épaulement est présent au cours du premier cycle vers 0,7V. Il indique la formation irréversible de la SEI. En délithiation, deux pics principaux sont présents. Un premier assez large autour de 0,3 V et le second à 0,6 V. Le potentiel du second pic est assez proche de celui mis en évidence par Hu *et coll.* [24] entre 0,5 et 0,6 V pour la délithiation de l'alliage AlLi . Le premier pic très large correspondrait donc à la délithiation du zinc ce qui est cohérent avec la littérature qui répertorie des pics à 0,24, 0,5 et 0,64V correspondant à la formation des alliages Li_2Zn_3 , LiZn_2 et Li_2Zn_5 [21,22]. Lors du premier cycle, on n'observe pas de pic associé à la délithiation de LiZn qui est prévue à 0,18 V. Concernant la variation au cours des cycles, le matériau semble s'activer jusqu'au douzième cycle. Après ce cycle, la hauteur des pics diminue ainsi que la capacité mais elle n'est pas nulle au bout de 20 cycles. Il y a une hystérésis importante entre la lithiation et la délithiation, notamment sur le premier cycle. Ceci est caractéristique d'une cinétique lente et est en accord avec l'activation lente du matériau.

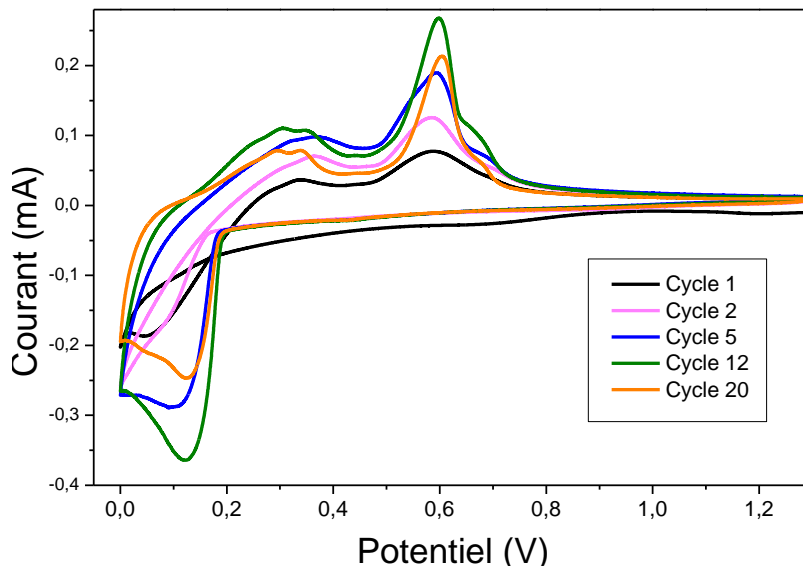


Figure 5-5: Voltamétrie cyclique de $\text{Zn}_{0,77}\text{Al}_{0,23}$.

En raison de cette cinétique lente, le cyclage galvanostatique de ce matériau a été réalisé à un régime de C/50 dans une fenêtre de potentiel de 0-2V pour le premier cycle et de 0.07-2V pour les cycles suivants. Les résultats de ce cyclage sont regroupés dans la Figure 5-6

La capacité de lithiation du premier cycle est de 650 mAh.g⁻¹. La capacité irréversible du premier cycle est de 40% ce qui est très important. Après le premier cycle, la capacité réversible

se situe autour de 350 mAh.g^{-1} pour une capacité théorique de 544 mAh.g^{-1} (pour calculer cette capacité théorique les capacités des alliages LiZn et AlLi ont été utilisées). La capacité réversible baisse régulièrement jusqu'à 11 cycles et subit ensuite une baisse plus marquée. Après 20 cycles la capacité est inférieure à 50 mAh/g . Lors de chaque cycle il y a un fort irréversible (entre 10 et 50 mAh.g^{-1} par cycle). Ceci se retrouve sur les niveaux haut et bas sous la forme d'une hausse très importante entre 1 et 11 cycles. En effet le niveau bas représente la consommation irréversible cumulée de lithium, elle se répercute sur le niveau haut qui représente la consommation totale cumulée de lithium (cf. Annexe B). Après 11 cycles, le niveau haut se stabilise pendant que le niveau bas continue d'augmenter. Ceci traduit un problème de chargeabilité (par exemple un manque de matériau accessible à la lithiation) associé à une consommation irréversible de lithium à chaque cycle. La chute de capacité brusque après 11 cycles s'explique par ce phénomène.

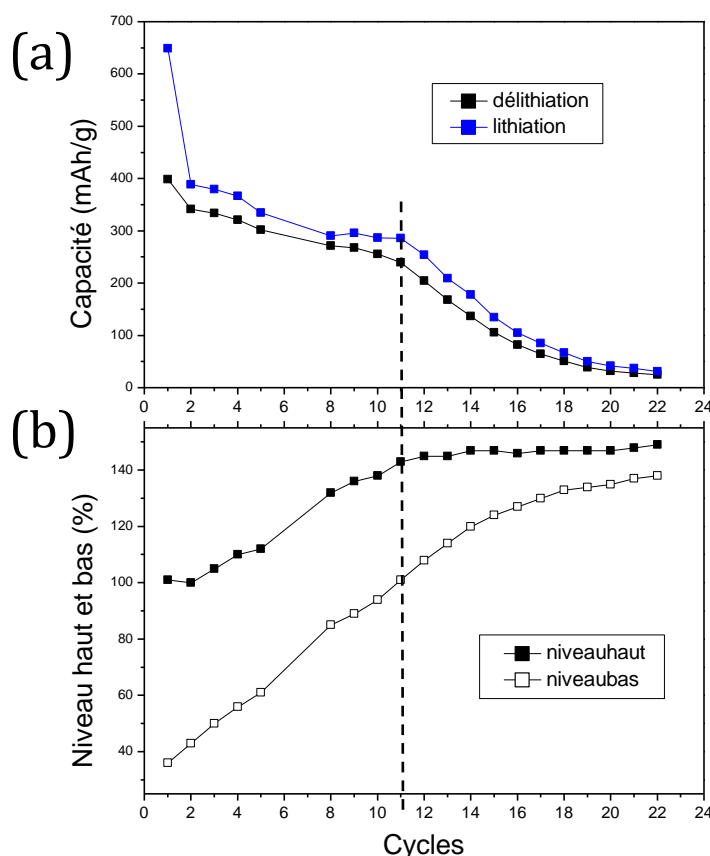


Figure 5-6: (a) Capacité et (b) niveaux haut et bas en fonction du nombre pour le $\text{Zn}_{0,77}\text{Al}_{0,23}$. Le trait en pointillé recoupe les résultats pour le 11^e cycle.

Lors de la première charge, la capacité lithiée est supérieure à la capacité théorique. Pour comprendre ce phénomène, examinons le profil galvanostatique du premier cycle de ce composé (Figure 5-7). Il est possible de découper le profil de charge en 3 régions distinctes : la zone I située entre 2 et 0,2 V, la zone II qui est formée d'un plateau à 0,2 V et la zone III en dessous de ce potentiel. Dans la littérature [12,13], la zone I est généralement associée à deux phénomènes :

la formation de la SEI et la réduction de la couche d'oxyde de surface pour former un film passivant composé d' AlF_3 . Ces deux phénomènes contribuent à la capacité irréversible du premier cycle pour une valeur de 125 mAh.g^{-1} . Le plateau de la zone II est associé à la formation de AlLi et de LiZn_x . Enfin, la zone III correspond à la formation d'alliages Li-Zn riches en lithium [21]. Finalement la capacité réellement utilisée pour former des alliages de lithium lors de la première charge est de 525 mAh.g^{-1} . Cette capacité est proche de la capacité théorique de 544 mAh.g^{-1} .

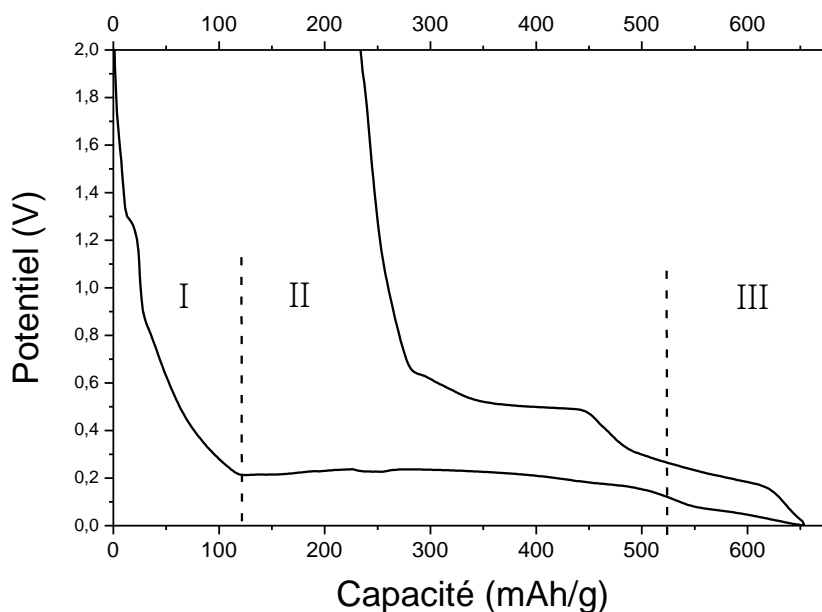


Figure 5-7: Profil $V=f(Q)$ du premier cycle galvanostatique du $\text{Zn}_{0,77}\text{Al}_{0,23}$.

Le zinc-aluminium cyclé tel quel n'est pas intéressant car la capacité décroît très rapidement et la SEI de ce matériau est très instable. Néanmoins il convient d'examiner le comportement de ce composé au sein du composite.

1.3 Caractérisations structurales du composite

La composition du composite étudié dans cette partie est donnée dans le Tableau 5-3. Le choix de la teneur de $\text{Zn}_{0,77}\text{Al}_{0,23}$ dans le composite est établi en gardant un volume identique à celui occupé par $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$ dans le composite de référence.

Tableau 5-3 : Compositions du composite à base de $\text{Zn}_{0,77}\text{Al}_{0,23}$.

nom du composite	Composition massique	Composition atomique
Composite Zn-Al	$\text{Zn}_{0,45}\text{Al}_{0,14}\text{Si}_{0,28}\text{C}_{0,13}$	$\text{Zn}_{0,21}\text{Al}_{0,15}\text{Si}_{0,31}\text{C}_{0,33}$

1.3.1 Identification des phases cristallines par DRX

Toutes les phases cristallines sont conservées lors du broyage mis à part le carbone graphite dont le pic disparaît après 1h de broyage. On n'observe pas l'apparition d'une nouvelle

phase cristalline. La taille des cristallites des phases zinc et aluminium diminue durant le broyage (Tableau 5-4) mais de manière moins importante que ce qui a été observé précédemment avec le $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$.

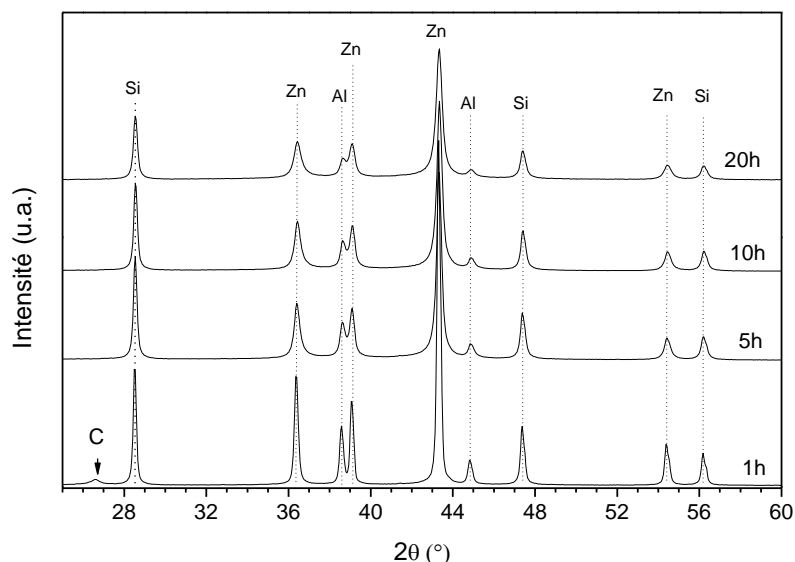


Figure 5-8 : Diffractogrammes en fonction du temps de broyage du composite à base de $\text{Zn}_{0,77}\text{Al}_{0,23}$

Tableau 5-4 : résultats de l'affinement Rietveld du composite broyé 20h à base de $\text{Zn}_{0,77}\text{Al}_{0,23}$. Entre parenthèses sont donnés les écarts-type pour les derniers chiffres significatifs.

Phase	Groupe d'espace	Quantité de phase (% _m)	Paramètres de maille		Volume de maille (Å ³)	Taille des cristallites (nm)	R_B	R_{wp}	χ^2
			a (Å)	b (Å)					
Al	$C2/m$	14 (3)	4,0431 (7)		66,21 (3)	43 (1)	4,15		
Zn	$Fd\bar{3}m$	53 (3)	2,6660 (2)	4,9425 (5)	30,43 (1)	26 (1)	6,64	11,8	2,31
Si	$Fd\bar{3}m$	33 (2)	5,432 (1)		160,3 (1)	43 (1)	4,59		

1.3.2 Morphologie et taille des particules

La Figure 5-9 donne des images MEB faites sur le composite à base de $\text{Zn}_{0,77}\text{Al}_{0,23}$. La forme des particules est semblable à celle des composites à base de $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$. Leur taille médiane est de 3,7 μm ce qui est comparable à la taille des particules du composite broyé avec 20% de carbone (voir paragraphe 1.1.3 du chapitre 3).

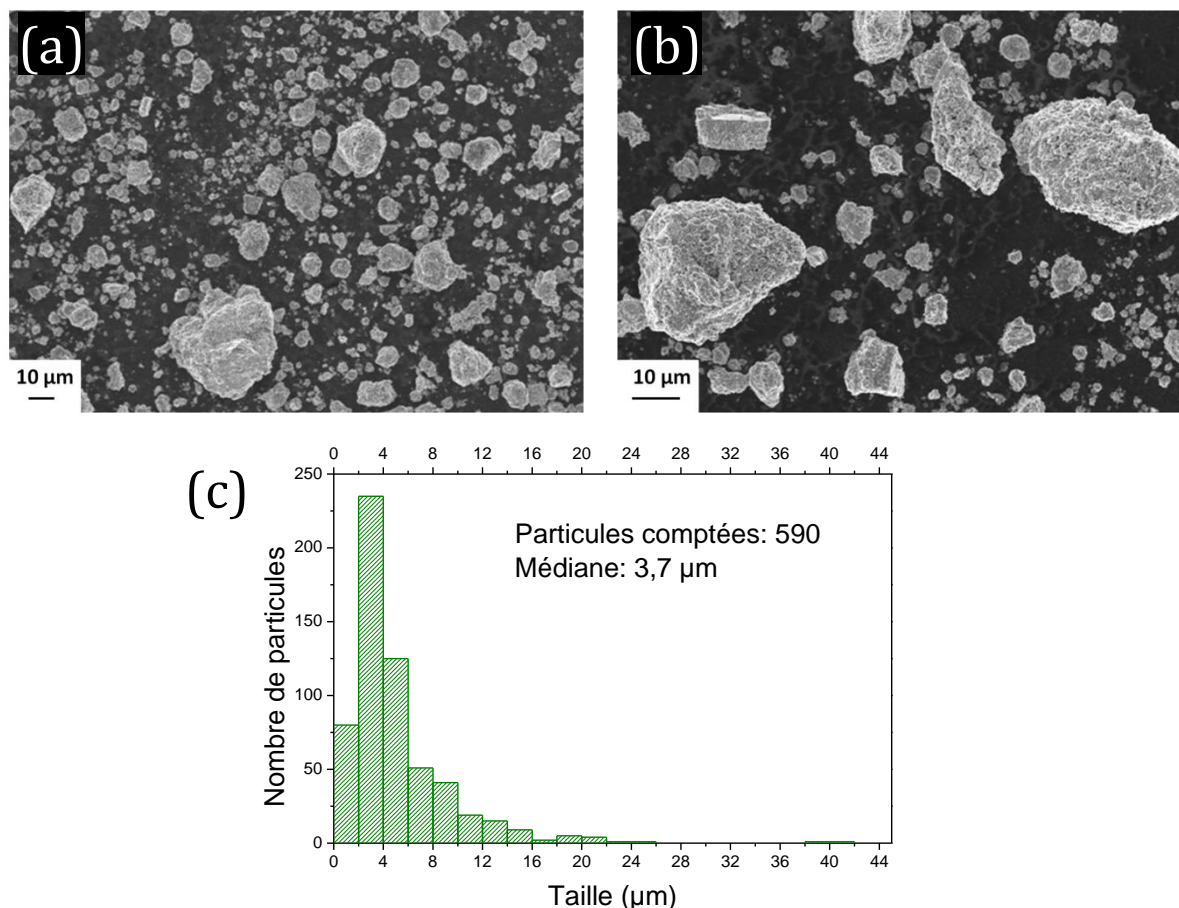


Figure 5-9 : (a), (b) Images MEB en mode électrons secondaires et (c) histogramme de la taille des particules du composite à base de $Zn_{0,77}Al_{0,23}$

1.3.3 Distribution des phases à l'intérieur des particules

La morphologie à l'intérieur des particules a pu être observée directement sur la tranche d'une particule (Figure 5-10). Sur la vue en mode électrons rétrodiffusés, on retrouve des particules sphériques foncées au sein d'une matrice plus claire. Au vu de leur forme et de leur taille (autour de 200 nm), il est probable que ces particules soient composées de silicium (flèches rouges). Il convient néanmoins de rester méfiant sur l'identification des contrastes car le silicium et l'aluminium ont des nombres atomiques voisins et donc des contrastes proches. Par exemple il est difficile de déterminer par le contraste la composition des zones pointées par les flèches noires. En conclusion, il y a des particules de silicium entourées d'une matrice qui semble assez hétérogène.

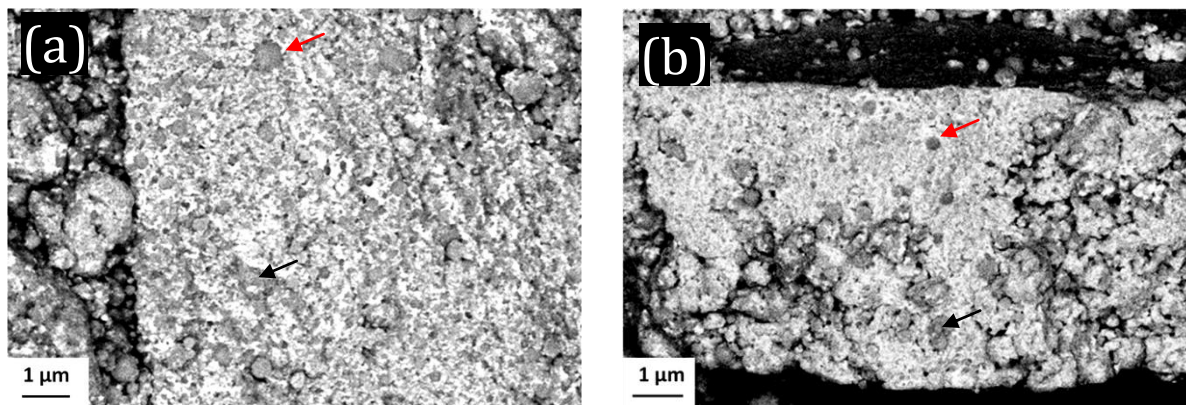


Figure 5-10 : (a) Images MEB en mode électrons secondaires et (b) en mode électrons rétrodiffusés d'une particule du composite à base de $\text{Zn}_{0,77}\text{Al}_{0,23}$. Les flèches rouges signalent des particules probables de silicium et les flèches noires des zones dont il est difficile de déterminer la composition.

1.4 Caractérisations électrochimiques

Les capacités en cyclage de ce composite sont comparées à celle du composite de référence (15% en carbone du chapitre 3) et à ceux du $\text{Zn}_{0,77}\text{Al}_{0,23}$ cyclé seul dans la Figure 5-11. La capacité théorique de ce composite est de 1395 mAh.g^{-1} .

La capacité en cyclage du composite étudié ici est de 500 mAh.g^{-1} à partir du 3^e cycle sur une soixantaine de cycles. Cette capacité est bien supérieure à celle du $\text{Zn}_{0,77}\text{Al}_{0,23}$. Elle est néanmoins plus faible de 200 mAh.g^{-1} par rapport au composite de référence. La capacité chargée lors du premier cycle est de 1190 mAh.g^{-1} et la capacité irréversible est de 42%. Le pourcentage de capacité théorique réellement cyclée est assez faible en comparaison de celui du composite de référence (Tableau 5-5).

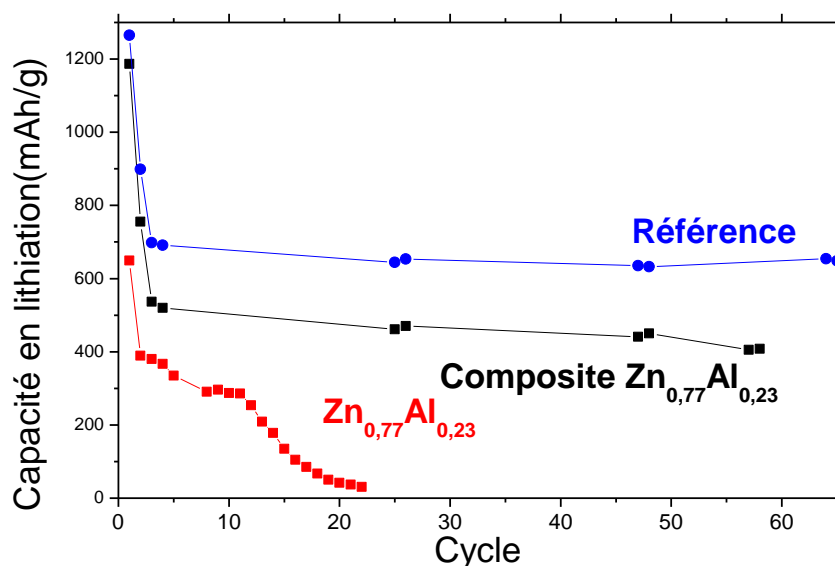


Figure 5-11: Capacité en fonction du nombre pour le composite à base de $\text{Zn}_{0,77}\text{Al}_{0,23}$.

Tableau 5-5 : Comparaison entre les résultats électrochimiques obtenus pour le composite à base de $Zn_{0,77}Al_{0,23}$ et le composite de référence en fonction de la capacité théorique

	composite à base de Cu_6Sn_5	Référence
Capacité théorique Q_{th} (mAh.g ⁻¹)	1395	1207
% Capacité irréversible 1 ^{er} cycle	42%	19%
% Q_{th} au 1 ^{er} cycle de lithiation	85%	99%
% Q_{th} au 3 ^e cycle de lithiation	38%	58%
% Q_{th} au 25 ^e cycle de lithiation	33%	53%
% Q_{th} au 50 ^e cycle de lithiation	32%	53%

Les niveaux haut et bas du composite de référence, du composite à base de $Zn_{0,77}Al_{0,23}$ et du $Zn_{0,77}Al_{0,23}$ seul sont donnés dans la Figure 5-12. Les niveaux du composites à base de $Zn_{0,77}Al_{0,23}$ croissent de manière beaucoup plus rapide que ceux du composite de référence. Il y a donc une consommation irréversible de lithium importante et continue. Etant donnée l'instabilité du $Zn_{0,77}Al_{0,23}$ seul, il est probable que cet alliage soit aussi instable au sein du composite.

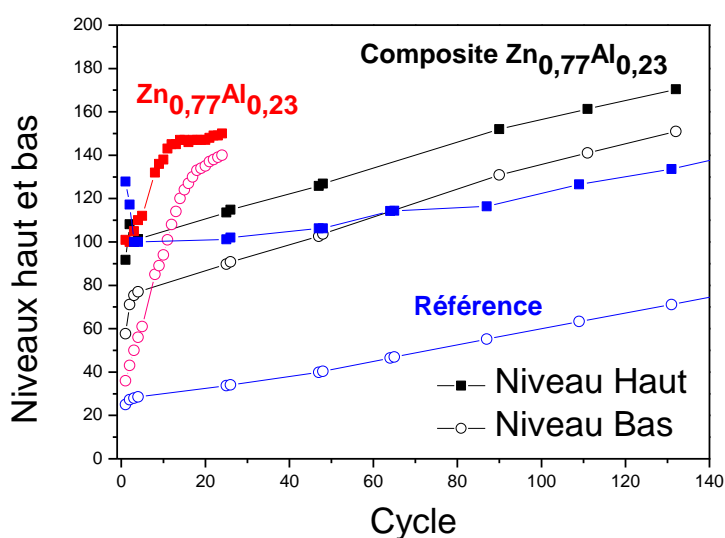


Figure 5-12 : Niveaux haut et bas en fonction du nombre de cycles pour les composites à base $Zn_{0,77}Al_{0,23}$, le composite de référence et le $Zn_{0,77}Al_{0,23}$ seul.

Les courbes dérivées des trois premiers cycles du composite à base de $Zn_{0,77}Al_{0,23}$ sont données dans la Figure 5-13. Lors de la première lithiation. On observe une bosse à 0,45 V et un grand pic large en dessous de 0,1 V. Le premier pic correspond au potentiel de réduction de l'oxyde de surface déjà observé sur le $Zn_{0,77}Al_{0,23}$. Cette réaction est irréversible ce qui explique qu'on ne retrouve pas ce signal dans les cycles suivants. Le deuxième pic correspond à la lithiation du silicium. On peut remarquer qu'il n'y a pas de pic à 0,2 V correspondant à la lithiation de

l'aluminium. Cette phase doit peu réagir. Lors de la première délithiation, il y a un pic principal à 0,47 V lors des deux premiers cycles, qui correspond au potentiel de délithiation des alliages Li_xSi faiblement lithiés et à la délithiation du silicium cristallin de la phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_{14}$ (car les deux premiers cycles ont été faits jusqu'à un potentiel de coupure de 0 V permettant la formation de cet alliage). A partir du deuxième cycle il y a un pic cathodique à 0,2 V signature de la lithiation des alliages Li_xSi amorphes et les pics anodiques correspondants à 0,3 V et 0,47 V. Dans ce composite, c'est essentiellement le silicium qui est réactif. Néanmoins il est probable que le $\text{Zn}_{0,77}\text{Al}_{0,23}$ participe à la déstabilisation de l'interface électrode-électrolyte.

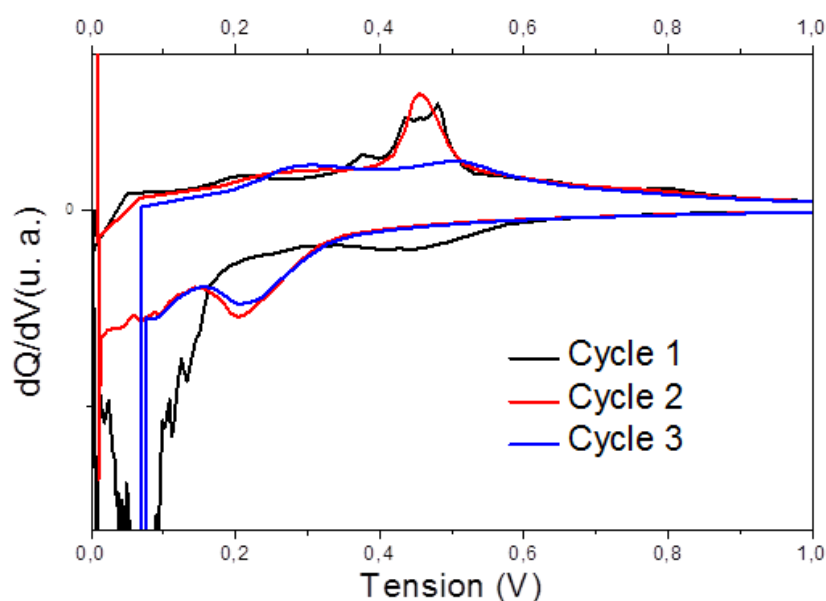


Figure 5-13: Dérivée dQ/dV du composite à base de $\text{Zn}_{0,77}\text{Al}_{0,23}$ pour les trois premiers cycles.

Le Tableau 5-6 répertorie la contribution de chaque phase à la capacité théorique. La participation de l'aluminium et du zinc à la capacité est assez faible ce qui permet de confirmer que c'est essentiellement le silicium qui participe ici à la lithiation.

Tableau 5-6 : Contribution de chaque phase à la capacité théorique pour les trois premiers cycles réalisés sur le composite à base de $\text{Zn}_{0,77}\text{Al}_{0,23}$

Composite	1 ^{er} cycle	2 ^{ème} cycle	3 ^e cycle
Capacité théorique Q_{th} (mAh.g ⁻¹)	1395	1395	1395
Capacité due au silicium (mAh.g ⁻¹)	1030	1030	1030
Capacité due à l'aluminium (mAh.g ⁻¹)	132	132	132
Capacité due au zinc (mAh.g ⁻¹)	185	185	185
Capacité due au carbone (mAh.g ⁻¹)	48	48	48
Capacité réversible Q_{rev} (mAh.g ⁻¹)	692	681	509
$Q_{th} - Q_{rev}$	702	713	885

1.5 Récapitulatif

Dans cette partie, un alliage eutectoïde de zinc-aluminium a été étudié dans le composite en remplacement de l'intermétallique $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$ utilisé auparavant. Cet alliage a été choisi pour ses possibles propriétés superplastiques. Plusieurs constatations ont été faites :

- L'alliage $\text{Zn}_{0,77}\text{Al}_{0,23}$ a une microstructure fine et interconnectée correspondant à la formation d'un eutectoïde.
- Les deux phases, zinc et aluminium, sont réactives face au lithium dans l'alliage seul. Cependant la SEI formée pendant leur lithiation est instable. La capacité obtenue avec cet alliage diminue rapidement au cours du cyclage.
- Lors de la mécanosynthèse du matériau composite, aucune réactivité entre le silicium et l'alliage n'a été observée. La microstructure du composite est celle souhaitée : matrice sub-micrométrique entourant les particules de silicium. La matrice est toutefois assez hétérogène.
- Les résultats électrochimiques obtenus avec ce composite sont situés autour de 500 mAh.g^{-1} pendant 50 cycles. La contribution de l'alliage $\text{Zn}_{0,77}\text{Al}_{0,23}$ à cette capacité est très faible. La SEI de ce composite est très instable.

2 Utilisation d'un intermétallique de cuivre-étain

2.1 Objectif de l'étude

Il s'agit de remplacer $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$ par un autre intermétallique à base d'étain qui serait réactif face au lithium. Certains intermétalliques répondant à ces conditions sont listés dans le Tableau 5-7. Au vu des différents atouts et inconvénients de chaque intermétallique, nous avons décidé de travailler avec Cu_6Sn_5 qui présente le meilleur rapport entre la capacité expérimentale réversible et la capacité théorique, tout en ayant une bonne capacité en cyclage et un coût qui reste raisonnable.

Tableau 5-7 : Intermétalliques à base d'étain réactifs face au lithium.

Intermétallique	Référence	Capacité théorique (mAh.g ⁻¹)	Capacité réversible dans la littérature	Avantages/ Inconvénients
CoSn_3	[25,26]	852	300-350 mAh.g ⁻¹ pendant une dizaine de cycles	Mauvaise stabilité Forte capacité irréversible Coût du cobalt
FeSn_2	[26-28]	804	500- 600 mAh.g ⁻¹ pendant une dizaine de cycles [26,28] 400 mAh.g ⁻¹ pendant 50 cycles [27]	Coût du fer Stabilité Forte capacité irréversible (comparé à Q_{th})
Cu_6Sn_5	[29-31]	605	400 mAh.g ⁻¹ pendant 100 cycles [31]	Coût du cuivre Stabilité Bonne capacité réversible (comparé à Q_{th})
MnSn_2	[32]	807	600 mAh.g ⁻¹ sur le premier cycle suivi par une chute rapide en 20 cycles	Coût du manganèse Très mauvaise stabilité
CeSn_3	[33]	713	300 mAh.g ⁻¹ sur le premier cycle suivi par une chute rapide en 5 cycles	Coût du cérium Très mauvaise stabilité
CrSn_2	[34]	815	425 mAh.g ⁻¹ pendant 25 cycles	Coût du chrome Toxicité

La phase Cu_6Sn_5 existe sous deux formes polymorphiques : une phase basse température de structure monoclinique (η' - Cu_6Sn_5) et une phase haute température hexagonale (η - Cu_6Sn_5) (voir Figure 5-14). La transition entre ces phases se produit à 189°C. Cet intermétallique a été étudié sous la forme de nanosphères [26], de couches minces [29] ou de pulvérulents préparés par métallurgie des poudres [30]. L'utilisation de composites Cu_6Sn_5 -C préparés par broyage

mécanique ou pulvérisation cathodique permet l'obtention de capacités stables autour de 400 mAh.g⁻¹ pendant 50 à 100 cycles [31].

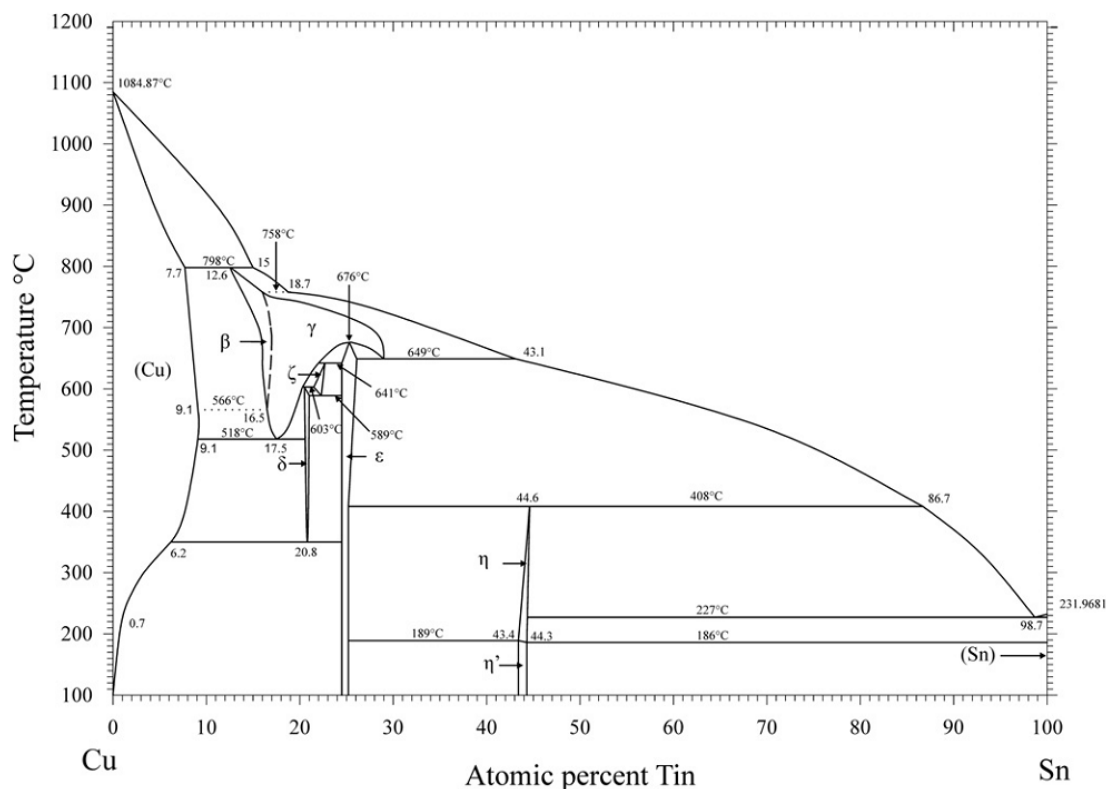


Figure 5-14 : Diagramme de phase Cu-Sn [35].

2.2 Synthèse et caractérisation structurale de l'intermétallique

L'intermétallique Cu₆Sn₅ a été synthétisé par métallurgie des poudres de Cu et Sn. Après pastillage, ces poudres ont été recuites sous atmosphère d'argon dans un tube en silice pendant une semaine à 400 °C, puis pendant une semaine à 225 °C. Le composé est obtenu à l'état monophasé d'après des mesures de diffraction (Figure 5-15 et Tableau 5-8).

Ce diagramme a été affiné avec la structure de la phase hexagonale haute température η (Figure 5-15). Le volume de maille de cette phase est de 78,1 Å³ pour une taille de cristallites de 125 nm.

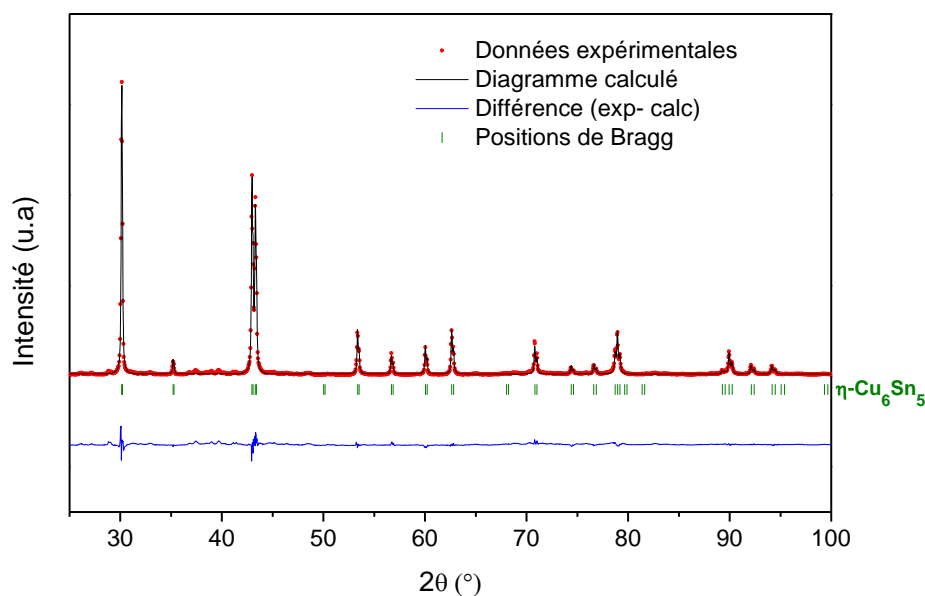


Figure 5-15 : Diffractogramme de l'intermétallique Cu_6Sn_5 ajusté par la méthode Rietveld avec la phase $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$

Tableau 5-8 : résultats de l'affinement Rietveld de l'intermétallique Cu_6Sn_5 . Entre parenthèses sont donnés les écarts-type pour les derniers chiffres significatifs.

Phase	Groupe d'espace	Paramètres de maille		Volume de maille (\AA^3)	Taille des cristallites (nm)	R_B	R_{wp}	χ^2
		a (\AA)	c (\AA)					
$\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$	$P6_3/mmc$	4,2069 (3)	5,0963 (5)	78,10 (1)	125	7,9	18,2	15,4

2.3 Caractérisations structurales des composites

L'intermétallique Cu_6Sn_5 a été broyé pendant 20h avec du silicium, de l'aluminium et du carbone. La composition globale du composite est donnée dans le Tableau 5-9. La teneur en carbone ajouté est ici de 10%, car cette étude a été réalisée avant la détermination de la teneur optimale en carbone.

Tableau 5-9 : Composition du composite à base de Cu_6Sn_5 .

nom du composite	Composition massique	Composition atomique
Composite Cu_6Sn_5	$\text{Si}_{0.25}\text{Sn}_{0.40}\text{Cu}_{0.25}\text{Al}_{0.01}\text{C}_{0.09}$	$\text{Si}_{0.37}\text{Sn}_{0.14}\text{Cu}_{0.17}\text{Al}_{0.02}\text{C}_{0.30}$

Après 20h de broyage, les phases principales observables par DRX sont Cu_6Sn_5 et Si (Figure 5-16). Les pics de diffraction s'élargissent pendant le broyage. Aucune réaction n'est

observée entre les phases de départ. Ce comportement est similaire à celui observé auparavant pour les composites à base de $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$

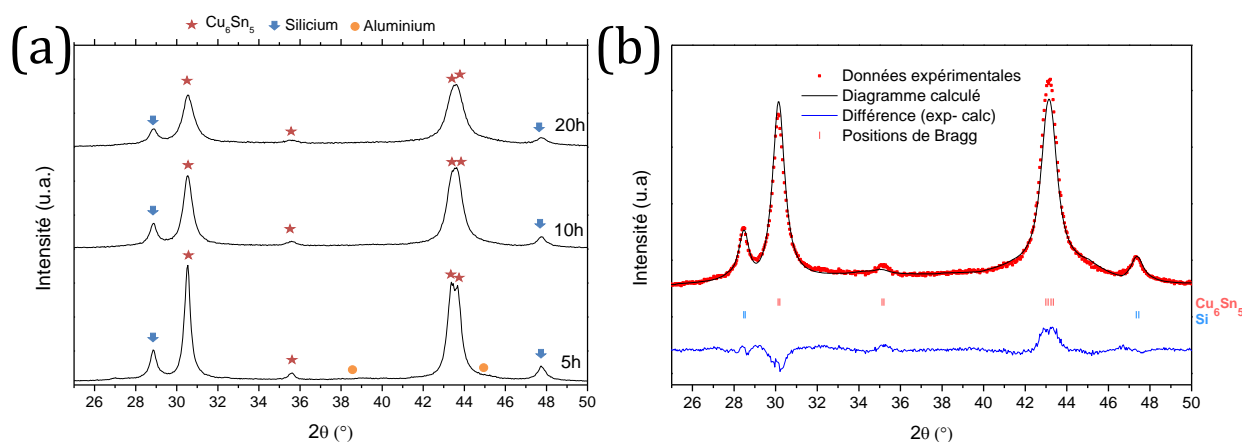


Figure 5-16 : (a) Diffractogrammes en fonction du temps de broyage du composite à base de Cu_6Sn_5 et (b) diffractogramme ajusté par analyse Rietveld de ce composite broyé 20 h

Après 20 h de broyage la taille des cristallites de la phase Cu_6Sn_5 n'est plus que de 10 nm et celle du silicium de 9 nm. La diminution de la taille des cristallites est similaire à celle qui avait été observée sur les composites à base de $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$. Les paramètres de mailles ont par contre peu varié durant le broyage.

Tableau 5-10 : résultats de l'affinement Rietveld du composite à base de Cu_6Sn_5 broyé 20 h. Entre parenthèses sont donnés les écarts-type pour les derniers chiffres significatifs.

Phase	Groupe d'espace	Quantité de phase (% _m)	Paramètres de maille		Volume de maille (Å ³)	Taille des cristallites (nm)	R_B	R_{wp}	χ^2
			a (Å)	c (Å)					
Cu_6Sn_5	$P6_3/mmc$	57(6)	4,204 (2)	5,107 (3)	78,17 (5)	10	11,6	17,9	8,82
Si	$Fd\bar{3}m$	43 (9)	5,427(3)		159,8 (2)	9	6,53		

2.4 Caractérisations électrochimiques du composite

Les résultats électrochimiques de ce composite sont comparés à ceux du composite de référence dans la Figure 5-17. La capacité lithiée du premier cycle est supérieure (1420 mAh.g^{-1} pour le composite à base de Cu_6Sn_5 contre 1250 mAh.g^{-1} pour celui de référence). Cependant la capacité irréversible du composite étudié ici est très importante (44% voir Tableau 5-11) et la chute de capacité est très rapide en début de cyclage. Après 25 cycles, elle se stabilise autour de 400 mAh.g^{-1} jusqu'au 300^e cycle. Puis elle chute à nouveau jusqu'à atteindre 200 mAh.g^{-1} après 700 cycles. En fin de cyclage le pourcentage de capacité théorique lithiée n'est plus que de 15%.

Globalement la capacité du composite à base de Cu_6Sn_5 est de 200 à 300 mAh.g^{-1} plus faible que celle du composite de référence.

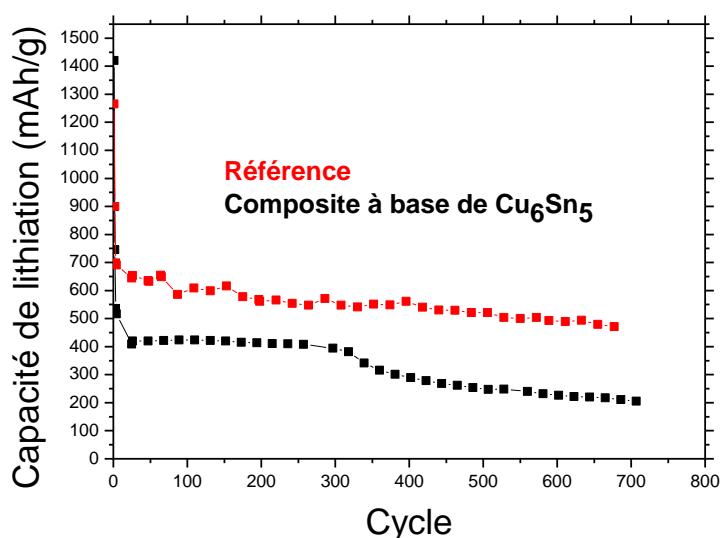
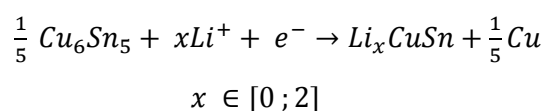


Figure 5-17 : Capacité en fonction du nombre de cycles pour le composite à base de Cu_6Sn_5 comparée au composite de référence

Tableau 5-11 : Comparaison entre les résultats électrochimiques pour le composite à base de Cu_6Sn_5 et ceux du composite de référence en fonction de la capacité théorique

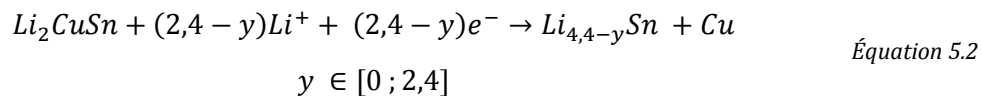
	Composite à base de Cu_6Sn_5	Référence
Capacité théorique Q_{th} (mAh.g^{-1})	1330	1207
% Capacité irréversible 1 ^{er} cycle	44%	19%
% Q_{th} au 1 ^{er} cycle de lithiation	107%	99%
% Q_{th} au 3 ^{ème} cycle de lithiation	40%	58%
% Q_{th} au 100 ^{ème} cycle de lithiation	31%	50%
% Q_{th} au 400 ^{ème} cycle de lithiation	22%	46%
% Q_{th} au 700 ^{ème} cycle de lithiation	15%	46%

Pour comprendre la chute rapide de capacité lors des tous premiers cycles, il est intéressant de se référer aux résultats de la littérature sur le cyclage électrochimique du composé Cu_6Sn_5 . La charge de cet intermétallique a été étudiée par diffraction des rayons X in-situ [30,36]. Elle se déroule en deux étapes. La première est la formation d'un alliage Li_2CuSn selon l'Équation 5.1.



Équation 5.1

La deuxième étape de lithiation est l'extrusion du cuivre de Li_2CuSn pour former une phase Li_xSn plus riche en lithium jusqu'à atteindre la phase $\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$ (Équation 5.2).



Il a aussi été démontré que lors de la décharge, les réactions opposées se produisent : formation de Li_2CuSn à partir de $\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$ puis extrusion du lithium pour arriver à Cu_6Sn_5 .

Un exemple de profils dérivés obtenus avec du Cu_6Sn_5 est donné dans la Figure 5-18. Cette dérivée est constituée de quatre pics principaux. Ces pics ont été attribués à la formation des différentes phases lors du cyclage [32].

En charge :

- Formation de Li_2CuSn : pic à 0,4 V
- Formation de $\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$: pic en dessous de 0,1 V

En décharge :

- Délithiation de $\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$ pour former Li_2CuSn : pic à 0,45 V
- Extrusion du lithium de Li_2CuSn : pic à 0,8 V

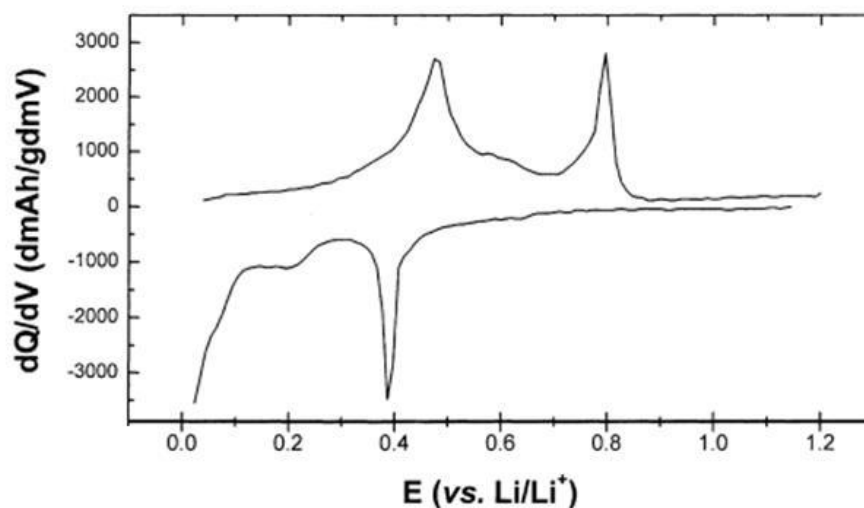


Figure 5-18 : Dérivées dQ/dV de Cu_6Sn_5 à un régime de $C/20$ (données extraites de [36])

Les résultats de la littérature donnés ci-dessus nous permettent de mieux comprendre le cyclage électrochimique de notre matériau composite. Les dérivées des quatre premiers cycles effectués sur le composite à base de Cu_6Sn_5 sont données dans la Figure 5-19. Lors du premier cycle, les pics cathodiques à 0,45 V et 0,05 V et les pics anodiques à 0,4 V et 0,75 V correspondent aux potentiels de réaction du Cu_6Sn_5 . Ils sont légèrement décalés en potentiel comparés à ceux de la littérature probablement pour des raisons de cinétique (le cyclage a été effectué à un régime très lent de C/50). Le pic à 0,75 V est très faible (comparé à celui de la Figure 5-19) ce qui montre une faible réactivité de Li_2CuSn en délithiation alors que le pic de lithiation à 0,45V de cette phase est assez prononcé. On peut penser que la réaction est moins réversible que ce qui est observé dans la littérature.

La lithiation du silicium se produit en dessous de 0,1 V lors du premier cycle. Le pic de délithiation du silicium est superposé à celui de Cu_6Sn_5 à 0,4 V. Ce potentiel correspond à la délithiation de la phase cristalline $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ (cf. chapitre 3 paragraphe 1.2.1.2). Il y a aussi deux épaulements à 0,3 et 0,45 V qui correspondent à la délithiation des phases amorphes d'alliages Li_xSi . Lors du deuxième cycle, on observe ces deux épaulements en oxydation mais ils ont une intensité assez faible. Dès le 3^{ème} cycle, seul l'épaulement à 0,45 V est encore observé (la disparition du pic à 0,3 V est due à la hausse du potentiel de coupure à 0,7 V qui empêche la formation des alliages Li-Si les plus riches en lithium). En lithiation de très faibles pics sont relevés autour de 0,20 V (potentiel qui correspond à la lithiation des phases amorphes de silicium) ce qui va dans le sens d'une faible réactivité du silicium dès le deuxième cycle.

Deux pics restent inexpliqués sur ces dérivées : celui à 0,35 V en réduction et ceux autour de 0,6 V en oxydation. Nous faisons l'hypothèse que ces pics sont dus à la formation d'étain libre lors des réactions électrochimiques. Lors de la délithiation du $\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$ une partie de l'étain produit ne réagit pas avec le cuivre pour reformer le composé Li_2CuSn , contrairement à ce qui a été observé dans la littérature. Cette hypothèse expliquerait la faiblesse du pic anodique à 0,75 V (peu de Li_2CuSn formé) ainsi que l'apparition du pic cathodique à 0,35 V lors du deuxième cycle (lithiation de l'étain libre qui n'était pas présent lors du 1^{er} cycle). Après quatre cycles seuls une faible part du silicium ainsi que l'étain libre semblent encore actifs.

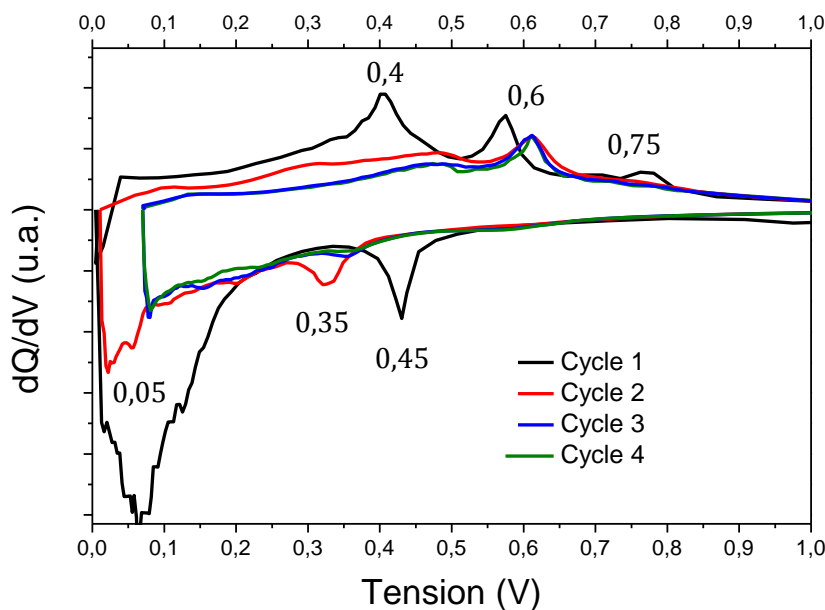


Figure 5-19 : Dérivées dQ/dV des quatre premiers cycles réalisés sur le composite à base de Cu_6Sn_5

Pour confirmer ces observations, la contribution théorique à la capacité de chaque phase a été calculée et comparée à la différence entre la capacité théorique et la capacité réversible (Tableau 5-12). Lors du premier cycle, la différence entre la capacité théorique et la capacité réversible est de 381 mAh.g^{-1} , fait qui peut être attribué à une lithiation incomplète à la fois du silicium et de Cu_6Sn_5 . Par contre, dès le deuxième cycle, la différence de capacité (621 mAh.g^{-1}) est supérieure à la capacité théorique apportée par Cu_6Sn_5 (393 mAh.g^{-1}). La faible capacité est donc à la fois due à une faible réactivité du Cu_6Sn_4 et du silicium.

Tableau 5-12 : Contribution de chaque phase à la capacité théorique pour les quatre premiers cycles réalisés sur le composite à base de Cu_6Sn_5

Composite	1 ^{er} cycle	2 ^{ème} cycle	3 ^e cycle	4 ^e cycle
Capacité théorique Q_{th} (mAh.g^{-1})	1330	1330	1330	1330
Capacité due au silicium (mAh.g^{-1})	892	892	892	892
Capacité due au Cu_6Sn_5 (mAh.g^{-1})	393	393	393	393
Capacité due au carbone (mAh.g^{-1})	32	32	32	32
Capacité due à l'aluminium (mAh.g^{-1})	13	13	13	13
Capacité réversible Q_{rev} 1 ^{er} cycle (mAh.g^{-1})	949	709	541	523
$Q_{th} - Q_{rev}$	381	621	789	807

2.5 Récapitulatif

Dans cette partie, l'utilisation de l'intermétallique Cu_6Sn_5 a été étudiée dans le composite en remplacement de l'intermétallique $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$ utilisé auparavant. Plusieurs constatations ont été faites :

- Le composé Cu_6Sn_5 a été synthétisé à l'état monophasé par métallurgie des poudres.
- Cet intermétallique a été intégré au composite. Aucune réaction entre les précurseurs du broyage n'a été observée.
- Ce composite est moins performant électrochimiquement que celui de référence que ce soit d'un point de vue de la capacité réversible ou de la stabilité au cyclage.

3 Utilisation d'un intermétallique de cobalt-étain

En 2005, l'entreprise Sony a sorti une nouvelle batterie rechargeable nommée Nexelion. Elle était constituée d'une anode à base d'un alliage de Co-Sn dispersé dans une matrice de carbone. Grâce à cette anode, Sony a réussi à améliorer la capacité volumique de l'élément de 30% comparée aux batteries lithium ion conventionnelles [37]. Le ratio cobalt-étain a été déterminé comme étant 1 :1 [38]. Suite à cette mise sur le marché, un bon nombre d'études ont été publiées sur les composites de composition atomique $\text{Sn}_{30}\text{Co}_{30}\text{C}_{40}$. La réactivité en cyclage de ces composites a été étudiée par diffraction des rayons X [39] ou par Mössbauer [40]. Dahn *et coll.* ont étudié l'influence de la méthode de synthèse sur les résultats électrochimiques de ces composites : 610 mAh.g^{-1} pendant 100 cycles quand le composite est préparé par dépôt de couches minces contre 450 mAh.g^{-1} pendant 100 cycles lorsqu'il est préparé par broyage mécanique à l'attriteur. La différence entre ces deux résultats a été attribuée à la taille des cristallites de l'alliage Co-Sn[41]. Plus récemment la même équipe a préparé une électrode à base de $\text{Sn}_{30}\text{Co}_{30}\text{C}_{40}$ par broyage horizontal à cylindre et a obtenu une capacité de 450 mAh.g^{-1} pendant plus de 100 cycles [42].

Dans cette partie, nous avons repris l'idée d'utiliser un composite à base de Co-Sn dans nos composites du type intermétallique-Si-Al-C. Le diagramme binaire Co-Sn prévoit l'existence d'une phase equi-stœchiométrique CoSn en dessous de 965°C (Figure 5-20). Nous avons choisi cette composition pour nous rapprocher des composites de la littérature $\text{Sn}_{30}\text{Co}_{30}\text{C}_{40}$.

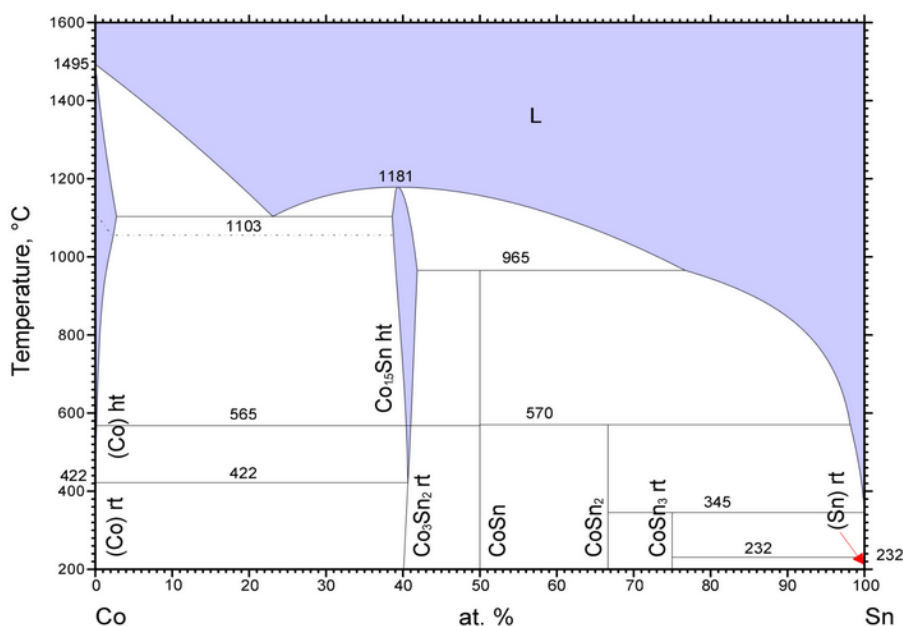


Figure 5-20 : Diagramme de phase Co-Sn [43]

3.1 Synthèse et caractérisation de l'intermétallique CoSn

3.1.1 Caractérisations structurales

La synthèse de l'intermétallique CoSn a été réalisée par métallurgie des poudres. Différentes températures de recuit ont été étudiées : 500°C, 600°C, 700°C et 800°C. Tous les recuits ont duré une semaine. Les diffractogrammes des échantillons ainsi obtenus sont regroupés dans la Figure 5-21. Les pics les plus intenses correspondent à la phase souhaitée CoSn. En plus, la présence des phases secondaires Co_3Sn_2 , CoSn_2 et SnO_2 est mise en évidence. Les compositions pour chaque recuit, déterminées par la méthode Rietveld, sont données dans le Tableau 5-13. Pour des températures de recuit basses, des phases secondaires riches en étain par rapport au CoSn sont observées, CoSn_2 et SnO_2 , tandis qu'à haute température une phase secondaire appauvrie en étain Co_3Sn_2 est détectée. Ces résultats sont compatibles avec une perte d'étain en augmentant la température de recuit, probablement liée à la formation d'étain liquide et son extrusion de la pastille pendant le traitement thermique. La difficulté à former un composé monophasé CoSn est à relier au fait qu'il s'agit d'un composé à composition définie. Toutefois, avec un traitement de recuit à 700°C nous avons réussi à obtenir un alliage dont la phase principale est de 94 ± 3 %m. Cette alliage a été utilisé dans la suite de l'étude. Il faut aussi souligner qu'à cette température de recuit, l'échantillon est bien cristallisé car les pics de diffractions sont fins. La taille des cristallites a été estimée comme supérieure à 1 μm .

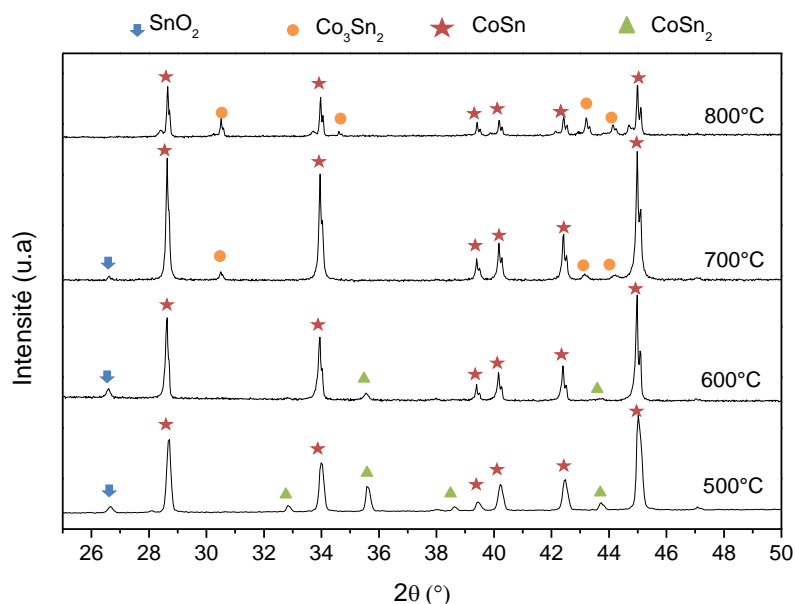


Figure 5-21 : Diffractogrammes DRX de l'alliage CoSn en fonction de la température de recuit.

Tableau 5-13 : Composition de l'alliage CoSn en fonction de la température de recuit.

Température de recuit	CoSn (%m)	Co ₃ Sn ₂ (%m)	CoSn ₂ (%m)	SnO ₂ (%m)
500°C	82(2)		14(1)	4(1)
600°C	94(3)		2 (1)	4 (1)
700°C	94(3)	5(1)		1 (1)
800°C	79(3)	21 (3)		

Des analyses à la microsonde de Castaing ont été réalisées sur l'intermétallique recuit à 700°C pour déterminer la composition et la distribution des phases (Figure 5-22). L'échantillon a été enrobé pour l'analyse dans une résine époxy. Sur l'image BSE, un contraste gris est majoritairement observé. La composition mesurée dans les zones grises (figure C) confirme l'obtention d'une phase majoritaire CoSn.

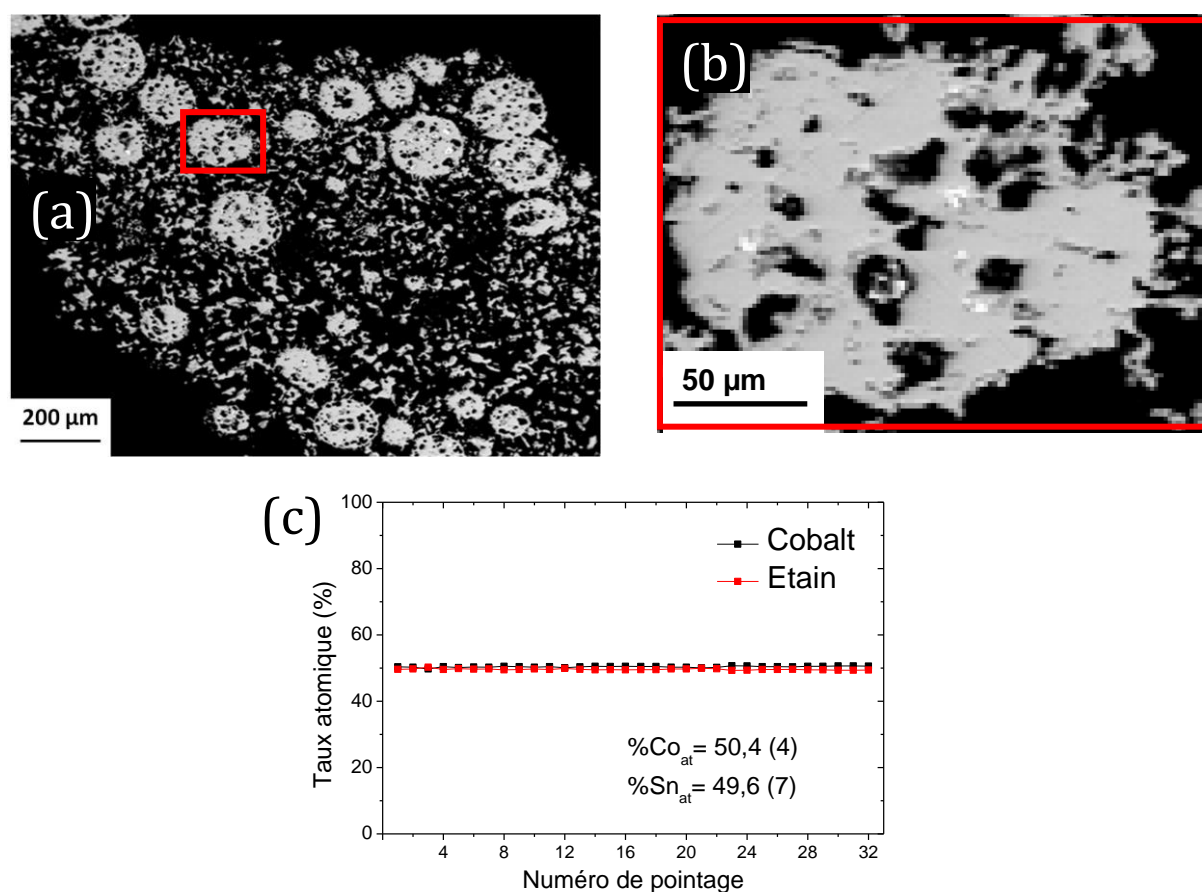


Figure 5-22 : (a) Image BSE par microsonde de Castaing de l'intermétallique CoSn recuit à 700°C, (b) zoom sur la particule encadrée en rouge sur l'image A et (c) le taux atomique mesuré pour les deux éléments Co et Sn en fonction du point de mesure. Sur la figure (c) sont donnés les taux moyens pour chaque élément et les écarts-type pour les derniers chiffres significatifs.

Les images MEB faites sur le CoSn recuit à 700°C (Figure 5-23) montrent que cette poudre est composée de particules sphériques et rugueuses d'une taille médiane de 6 μm. Aucune

différence de contraste n'est observée entre et à l'intérieur des particules ce qui n'est pas surprenant étant donné le faible taux en phases secondaires.

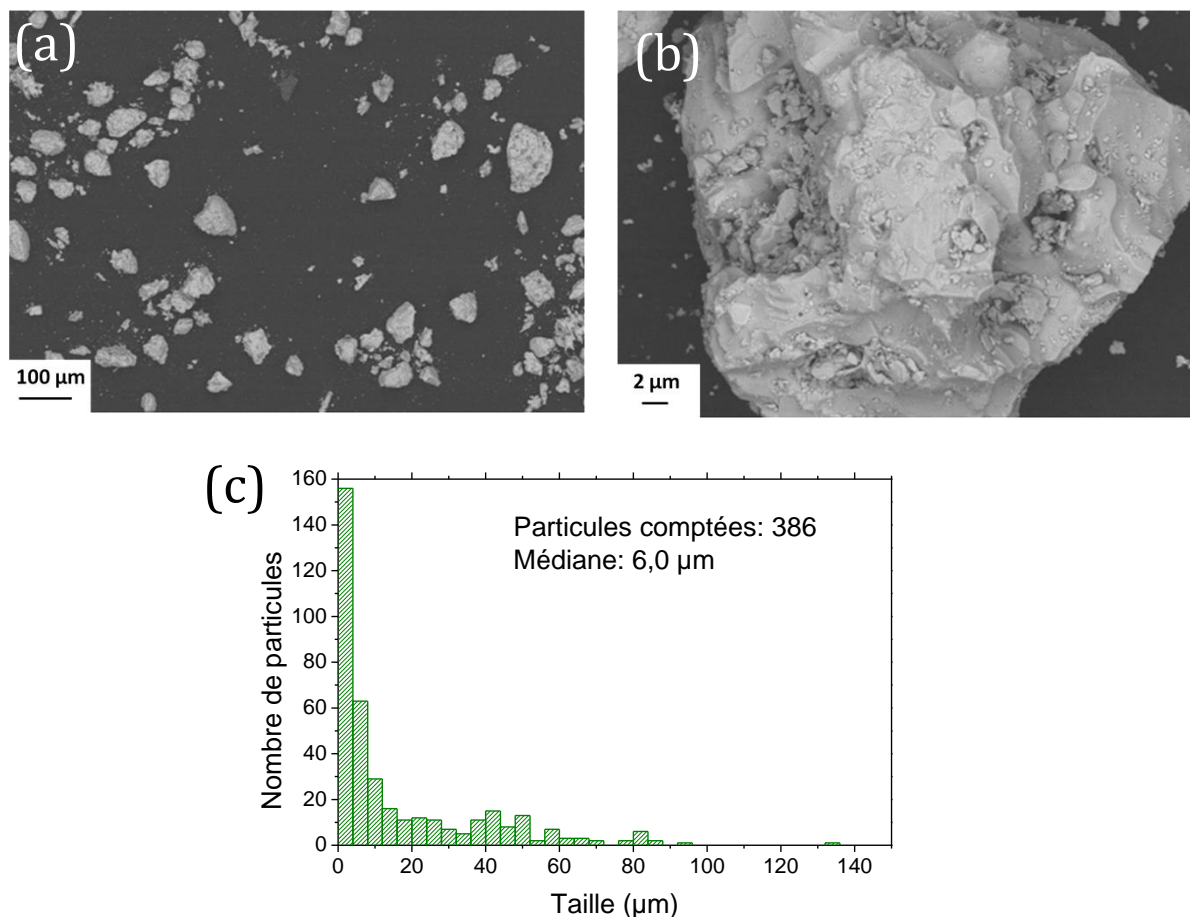


Figure 5-23 : (a), (b) Images MEB en mode électrons rétrodiffusés et (c) Histogramme de la taille des particules de l'intermétallique CoSn.

3.1.2 Caractérisations électrochimiques

L'alliage CoSn recuit à 700°C a été caractérisé électrochimiquement par cyclage galvanostatique (Figure 5-24). La capacité réversible lors du premier cycle est de 150 mAh.g⁻¹. Cette capacité décroît à 70 mAh.g⁻¹ au 4^e cycle. La capacité de première lithiation est de 325 mAh.g⁻¹ ce qui est deux fois plus faible que la capacité théorique de l'alliage CoSn (664 mAh.g⁻¹). Des capacités réversibles de 550 [44] et 500 mAh.g⁻¹ [45] avec du CoSn de taille nanométrique ont été obtenues dans la littérature. Ces deux équipes ont par ailleurs montré l'importance de la nanostructuration de ce composé. En effet dans ces deux articles, les capacités du matériau micrométrique sont situées autour 50-100 mAh.g⁻¹. La faible capacité réversible obtenue lors de notre test électrochimique est certainement due à la taille micrométrique de nos particules.

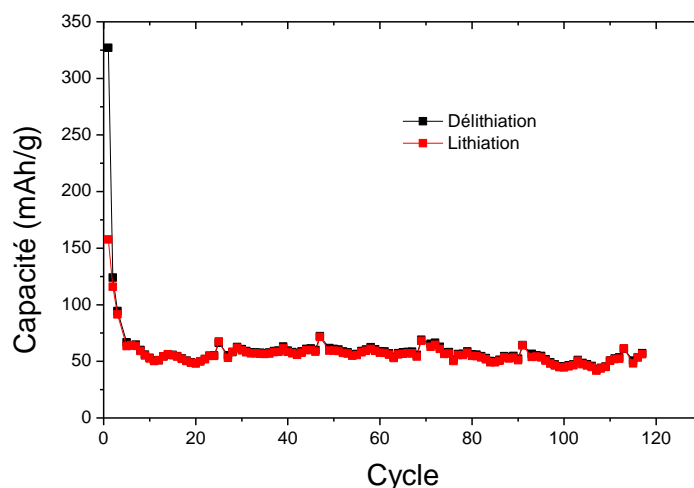


Figure 5-24: Capacité en fonction du nombre pour l'intermétallique CoSn.

Les dérivées pour les quatre premiers cycles calculées à partir des données galvanostatiques sont en bon accord avec les résultats de la littérature pour le CoSn microcristallin :

- Trois pics principaux lors de la première lithiation à 1,4 V, 0,9V et 0V.
- Un ensemble de pics entre 0 et 0,2 V en délithiation suivi par un faible pic à 0,45V et un pic plus intense à 0,6 V.
- Durant les lithiations suivantes, un pic anodique à 0,3 V.

Les mécanismes se déroulant durant les cycles de charges et décharges du CoSn sont encore mal compris, mais plusieurs équipes estiment qu'une phase LiCoSn se forme lors de la lithiation [45–47].

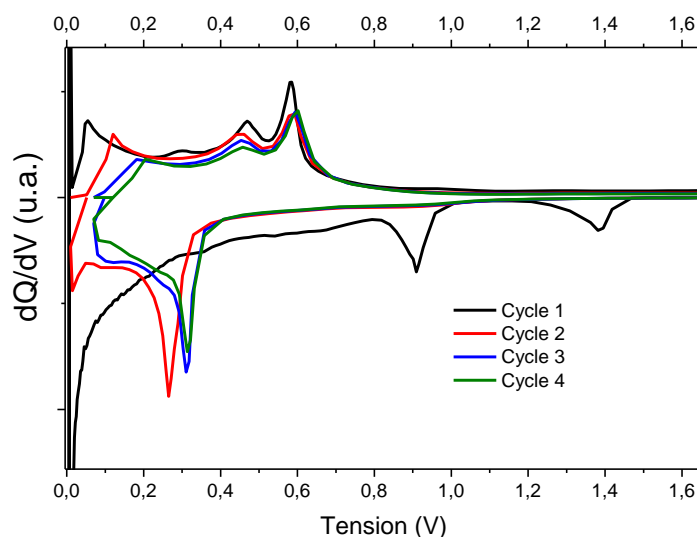


Figure 5-25: Dérivées dQ/dV des profils galvanostatiques pour les quatre premiers cycles du CoSn.

3.2 Caractérisations structurales du composite

La composition du composite étudié dans cette partie est donnée dans le Tableau 5-14. Le choix de la teneur en CoSn dans le composite est établi en gardant un volume identique à celui occupé par $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$ dans le composite de référence.

Tableau 5-14 : Compositions du composite à base de CoSn

nom du composite	Composition massique	Composition atomique
Composite CoSn	$\text{Si}_{0.19}\text{Sn}_{0.43}\text{Co}_{0.22}\text{Al}_{0.03}\text{C}_{0.13}$	$\text{Si}_{0.26}\text{Sn}_{0.14}\text{Co}_{0.14}\text{Al}_{0.04}\text{C}_{0.42}$

3.2.1 Identification et nanostructuration des phases cristallines par DRX

Le composite à base de CoSn a été broyé selon le protocole habituel. Jusqu'à 10 h de broyage, les phases des produits de broyage sont celles présentes au départ en dehors du carbone et de l'aluminium dont les pics disparaissent respectivement après 1 h et 10 h de broyage (Figure 5-26). Entre 10 et 20 h de broyage deux nouvelles phases cristallines apparaissent. Ces phases ont été identifiées comme étant la phase CoSn_2 et la phase CoSi. Ceci montre une réaction entre les phases Co-Sn et le silicium durant le broyage. Le broyage entraîne aussi un élargissement des pics de diffraction comme observé dans les précédents broyages.

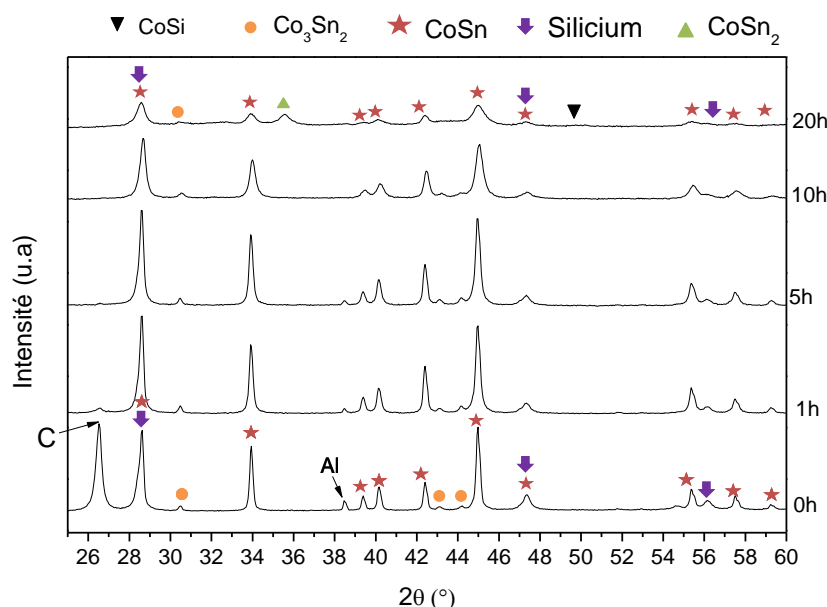


Figure 5-26 : Diffractogrammes en fonction du temps de broyage du composite à base de CoSn

La Figure 5-27 présente l'affinement par la méthode Rietveld du diffractogramme de ce composite broyé 20 h et le Tableau 5-15 les résultats de cet affinement. Les pics des phases secondaires CoSn_2 et CoSi sont assez larges et sont souvent superposés à ceux des phases

principales Si et SnCo qui s'élargissent lors du broyage. Toutefois, pour obtenir un bon ajustement par la méthode Rietveld, la présence des phases secondaires doit être prise en compte. Les quantités de phases secondaires mesurées par DRX sont de 14% pour le CoSn_2 et de 6% pour le CoSi.

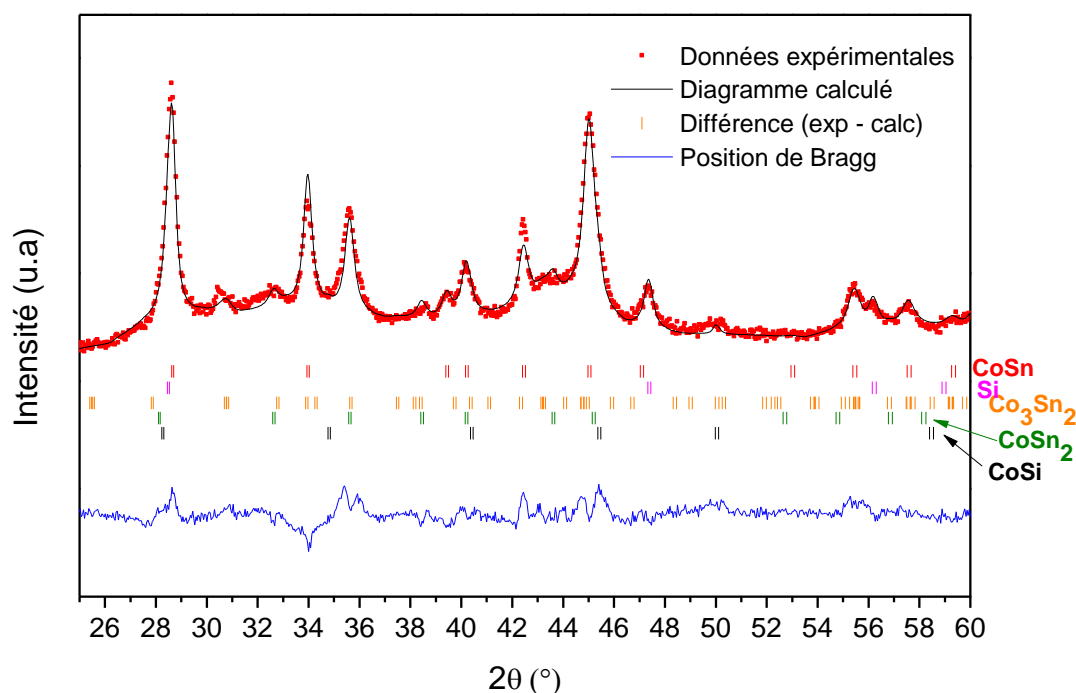


Figure 5-27 : Diffractogramme ajusté par analyse Rietveld du composite à base de CoSn broyé 20 h

Tableau 5-15 : résultats de l'affinement Rietveld du composite à base de CoSn broyé 20 h. Entre parenthèses sont donnés les écarts-type pour les derniers chiffres significatifs (les données en gras n'ont pas été affinées).

Phase	Groupe d'espace	Quantité de phase (% _m)	Paramètres de maille			R_B	χ^2
			a (Å)	b (Å)	c (Å)		
CoSn	$C2/m$	49 (3)	5,278 (2)		4,259 (2)	15,3	
Si	$Fd\bar{3}m$	24 (3)	5,428 (2)			13,1	
Co_3Sn_2	$Pnma$	7 (2)	7,085	5,216	8,194	30,7	7,09
CoSn_2	$I4/mmc$	14 (2)	6,346 (5)		5,489 (7)	16,6	
CoSi	$P2_13$	6 (1)	4,45000			21,3	

Pour mieux comprendre la réactivité entre les différentes phases, nous avons déterminé l'évolution de leurs teneurs massiques au cours du broyage. Comme observé auparavant, les phases cristallines carbone et aluminium disparaissent assez tôt durant le broyage soit par amorphisation soit à cause de l'élargissement des pics de diffraction principaux. La teneur en silicium cristallin diminue légèrement comme ce qui avait observé dans le chapitre 3 de ce

manuscrit (voir chapitre 3 paragraphe 1.1.1). Entre 10 et 20 h de broyage cette teneur relative se stabilise à 24%_m. La teneur en CoSn au contraire augmente légèrement jusqu'à 10h de broyage puis diminue drastiquement entre 10 et 20 h de broyage (elle passe de 67%_m à 42%_m). Simultanément, on observe la formation de phases intermétalliques CoSn₂ et CoSi.

Tableau 5-16 : Proportion massique pour chaque phase du composite à base de CoSn en fonction du temps de broyage. Ces teneurs ont été calculées par affinement Rietveld. Entre parenthèses sont donnés les écarts-type pour les derniers chiffres significatifs.

Temps de Broyage	CoSn (%m)	Co ₃ Sn ₂ (%m)	CoSn ₂ (%m)	C (%m)	Al (%m)	CoSi (%m)	Si (%m)
1h	56(2)	5(1)		6 (2)	3(1)		30(2)
5h	63(3)	6(1)			3(1)		28(3)
10h	67(3)	9(1)					24(3)
20h	42(3)	12(2)	17 (2)			6 (1)	23(1)

Suite à ces observations nous proposons la réaction de l'Équation 5.3 pour expliquer l'apparition des phases CoSn₂ et CoSi lors du broyage à longue durée.



Pour confirmer que cette réaction correspond aux teneurs observées, nous avons calculé les masses correspondantes à la stœchiométrie de l'équation 5.3. Le rapport CoSi/CoSn₂ est de 0,3 pour la réaction proposée. Ce même rapport est de 6/17= 0,35 pour les valeurs expérimentales. Il y a donc une bonne corrélation entre les valeurs expérimentales et la réaction proposée.

Tableau 5-17 : Tableau d'avancement de l'Équation 5.3 et masse équivalente impliquée dans la réaction

	CoSn	Si	CoSn ₂	CoSi
Stœchiométrie de la réaction	2	1	1	1
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	178	28	297	87
Masse pour 1 mole de réaction (g)	356	28	297	87
Rapport massique Si/CoSn et CoSi/CoSn ₂	Si/CoSn = 0,08		CoSi/CoSn ₂ = 0,3	

La Figure 5-28 montre l'évolution du rapport massique entre les phases Si et CoSn au cours du broyage. Jusqu'à 10h, le rapport Si/CoSn diminue légèrement, effet qui est attribué à une amorphisation partielle du silicium au cours du broyage. Ensuite, entre 10 et 20 h de broyage, le rapport massique Si/CoSn augmente suite à une consommation plus importante de CoSn que celle du silicium en accord avec l'Équation 5.3.

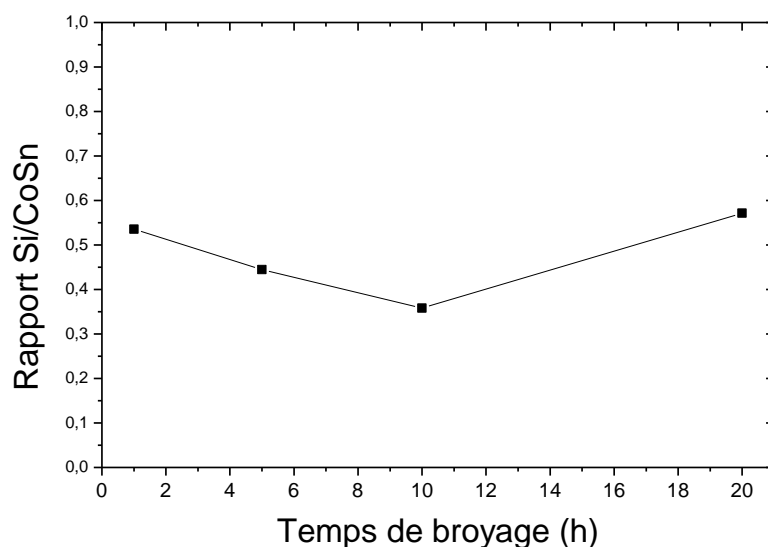


Figure 5-28 : Rapport massique Si/CoSn (résultats des affinements par la méthode Rietveld) en fonction du temps de broyage.

Concernant la taille des cristallites (Figure 5-29), les résultats sont similaires à ce qui avait été observé sur les autres composites, diminution continue de la taille des cristallites de la phase intermétallique jusqu'à une valeur située autour de 10 nm. La taille des cristallites de la phase silicium se maintient autour de 20 nm pendant tout le broyage.

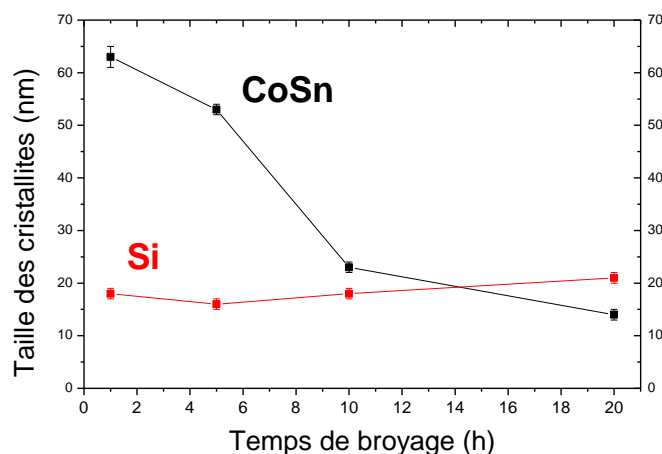


Figure 5-29 : Taille des cristallites des phases $Ni_{3+x}Sn_4$ et Silicium en fonction du temps de broyage pour le composite à base de CoSn

3.2.2 Morphologie et taille des particules

La taille et la morphologie des particules ont été analysées par MEB (Figure 5-30). Les particules sont sphériques et granuleuses et similaires à celles qui ont été observées dans le composite de référence. La taille médiane des particules est de 2,3 μm . Le broyage a donc bien permis une nanostructuration des cristallites et une diminution de la taille des particules.

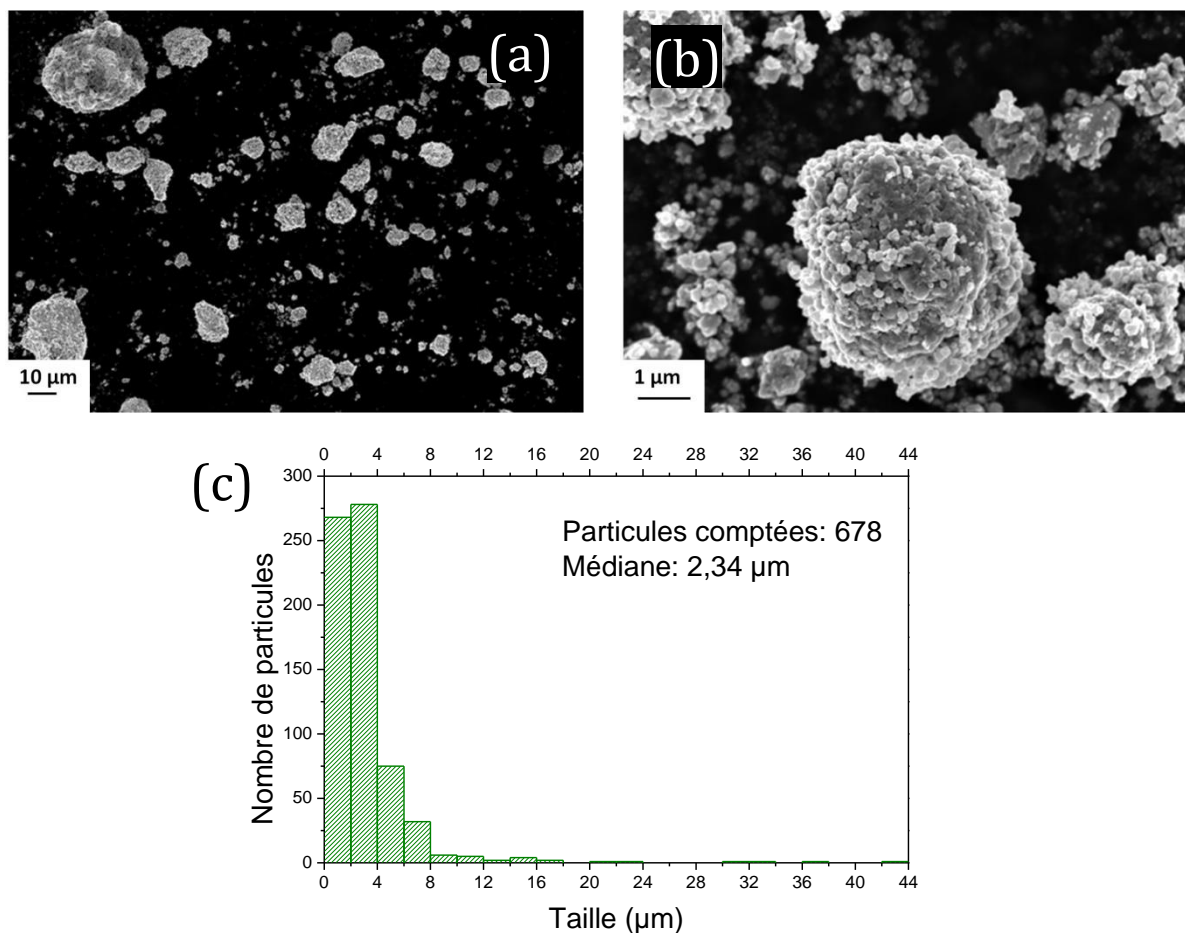


Figure 5-30 : (a), (b) Images MEB de la morphologie des particules du composite à base de CoSn en mode électrons secondaires et (c) histogramme de la taille des particules

3.2.3 Distribution des phases à l'intérieur des particules

Le composite à base de CoSn a été préparé en coupe pour être observé par MEB. Les images sont données dans la Figure 5-31. La vue d'ensemble (Image a) montre qu'il y a des particules de deux tonalités différentes : blanches et grises. Les particules de tonalité blanche sont de taille micrométrique et elles contiennent des éléments lourds. Elles sont attribuées à l'intermétallique CoSn. Quant aux particules de tonalité grise (Image b), on observe à l'intérieur des particules foncées, attribuées au silicium, entourées d'une matrice plutôt homogène contenant les phases de la matrice : SnCo, C et Al. Dans ce composite, il y a donc des régions avec la microstructure désirée, mais il reste néanmoins de grosses particules de CoSn qui ne sont pas intégrées à la matrice.

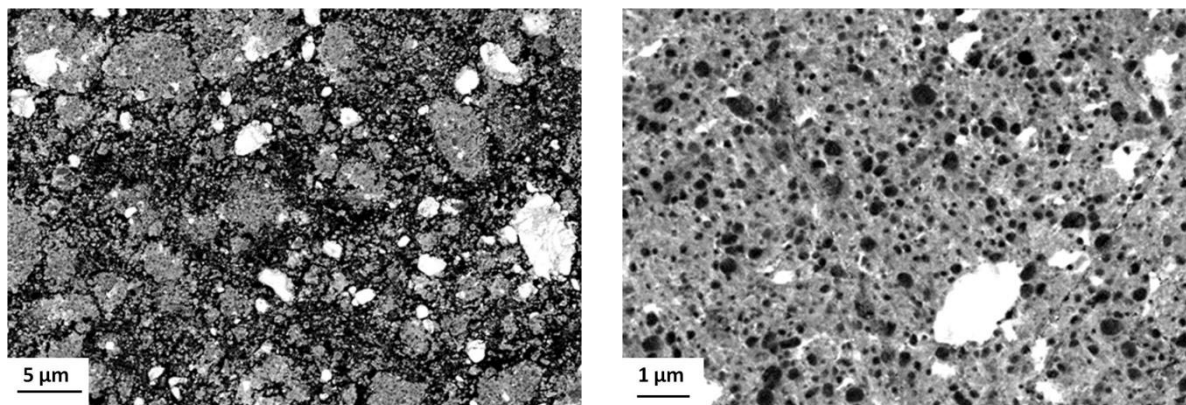


Figure 5-31 : Vues en coupe au MEB-BSE du composite à base de CoSn

3.3 Caractérisations électrochimiques

Les performances électrochimiques du composite à base de CoSn ont été mesurées en cyclage galvanostatique. La capacité en fonction du nombre de cycles est donnée dans la Figure 5-32. La capacité du composite à base de CoSn lors de la première lithiation est de 1116 mAh.g⁻¹. Après quatre cycles, la capacité diminue à 640 mAh.g⁻¹ et se stabilise autour de 530 mAh.g⁻¹ après 25 cycles. Elle reste stable pendant plus de 100 cycles. Cette capacité est plus faible que celle du composite de référence d'environ 100 mAh.g⁻¹ mais plus élevée que celles obtenues dans la littérature pour les composés Sn₃₀Co₃₀C₄₀ préparés par broyage mécanique. Leur capacité tourne en effet autour de 450 mAh.g⁻¹ pendant 100 cycles [41,42].

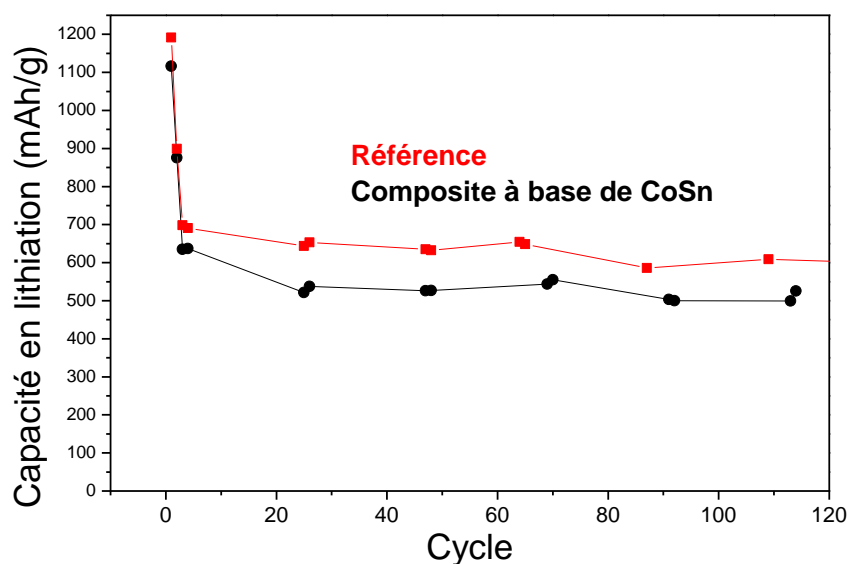


Figure 5-32: Capacité en fonction du nombre de cycles pour le composite à base de CoSn

La capacité irréversible sur le premier cycle est de 31% ce qui est assez important comparé aux 19% du composite de référence. Les proportions de capacité théorique cyclée

durant tout le broyage sont aussi plus faibles que celles du composite de référence. Aucune donnée bibliographique n'a été trouvée sur la lithiation de la phase CoSi. Il est possible qu'elle soit moins active électrochimiquement (comme la phase NiSi₂) que le silicium, ce qui expliquerait la différence entre la capacité théorique et la capacité cyclée.

Tableau 5-18 : Comparaison entre les résultats électrochimiques pour le composite à base de CoSn et ceux du composite de référence en fonction de la capacité théorique.

	composite à base de CoSn	Référence
Capacité théorique Q_{th} (mAh.g ⁻¹)	1195	1207
% Capacité irréversible 1 ^{er} cycle	31%	19%
% Q_{th} au 1 ^{er} cycle de lithiation	93%	99%
% Q_{th} au 3 ^{ème} cycle de lithiation	53%	58%
% Q_{th} au 50 ^{ème} cycle de lithiation	44%	53%
% Q_{th} au 100 ^{ème} cycle de lithiation	42%	50%

Les pentes des niveaux haut et bas du composite à base de CoSn sont similaires à celles du composite de référence (Figure 4-33). La différence entre les niveaux bas de ces deux matériaux peut s'expliquer par la différence de perte de capacité irréversible lors des premiers cycles.

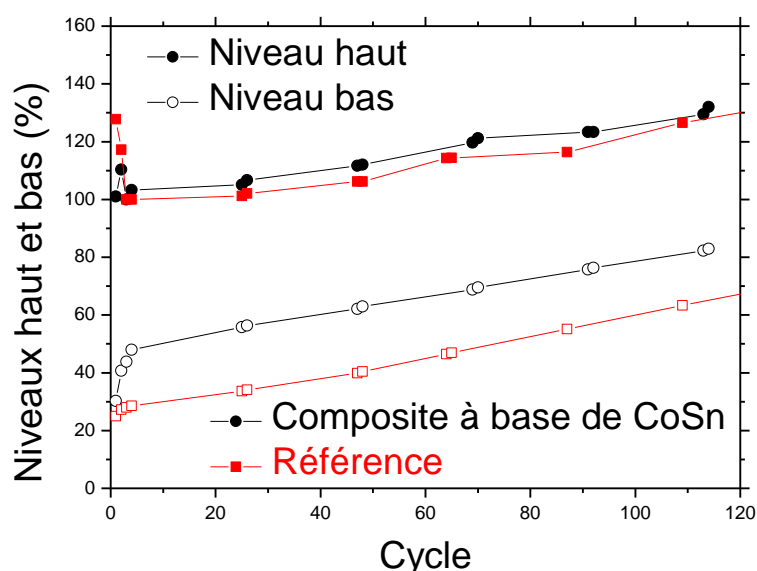


Figure 4-33 : Niveaux haut et bas en fonction du nombre de cycles pour le composite à base CoSn comparé au composite de référence.

Pour comprendre la réactivité dans ce composite, les dérivées des composites Sn-Co-C ont été examinées dans la littérature. Un exemple de dérivée sur ces composites nanostructurés est donné dans la Figure 5-34. Les mêmes pics que dans le cas du CoSn sont retrouvés mais plus larges. Il y a plusieurs pics principaux : un pic cathodique à 0,25 V et deux pics anodiques à 0,45

et 0,6 V. L'élargissement des pics peut être attribué à la nanostructuration qui crée des nano domaines pouvant réagir à des potentiels différents mais proches.

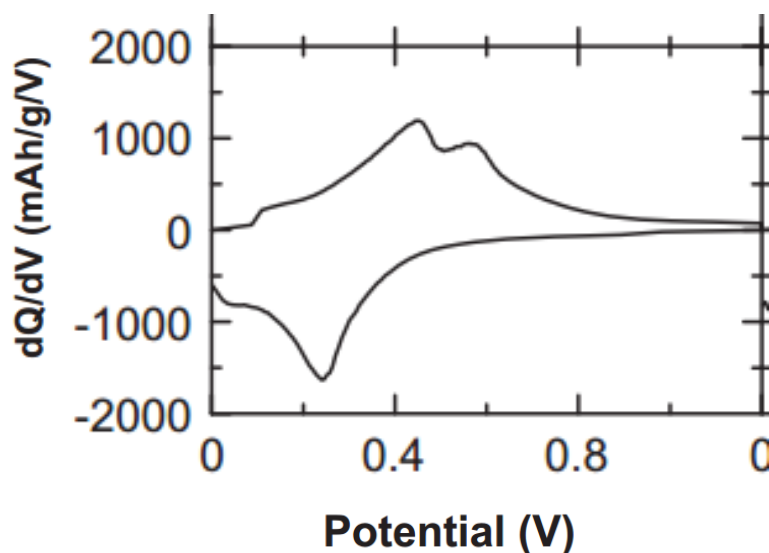


Figure 5-34 : Dérivée dQ/dV de $Sn_{30}Co_{30}C_{40}$ (données extraites de [42])

Concernant notre étude, les dérivées des 2^e, 3^e et 100^e cycles du composite à base de CoSn sont données dans la Figure 5-35. Lors du 2^e cycle, plusieurs pics sont observés. En réduction, il y a un pic très large à 0,2 V qui englobe probablement plusieurs réactions, et un pic important en dessous de 0,05 V signature de la lithiation du silicium. En oxydation, on distingue trois pics très larges à 0,3, 0,45 et 0,6 V. Ces pics sont caractéristiques de la délithiation du silicium (0,3 et 0,5 V) et de celle du composite Sn-Co-C (0,5 et 0,6 V). Les deux phases Si et SnCo réagissent donc dans ce composite.

Lors des cycles suivants le pic cathodique en dessous de 0,05 V n'est plus présent car le potentiel de coupure est plus élevé (0,07 V). Les phases silicium les plus riches en lithium ne sont donc plus formées. Ceci est en accord avec ce qui est observé en oxydation puisque le pic à 0,3 V disparaît presque totalement. Ceci explique la chute de capacité entre le deuxième et le troisième cycle (passage de 850 mA.h.g⁻¹ à 650 mA.h.g⁻¹). Mis à part la disparition de ce pic, la réactivité du troisième cycle est similaire à celle du deuxième. Après cent cycles, on note une diminution du pic anodique à 0,6 V qui peut traduire une fatigue de la phase intermétallique CoSn.

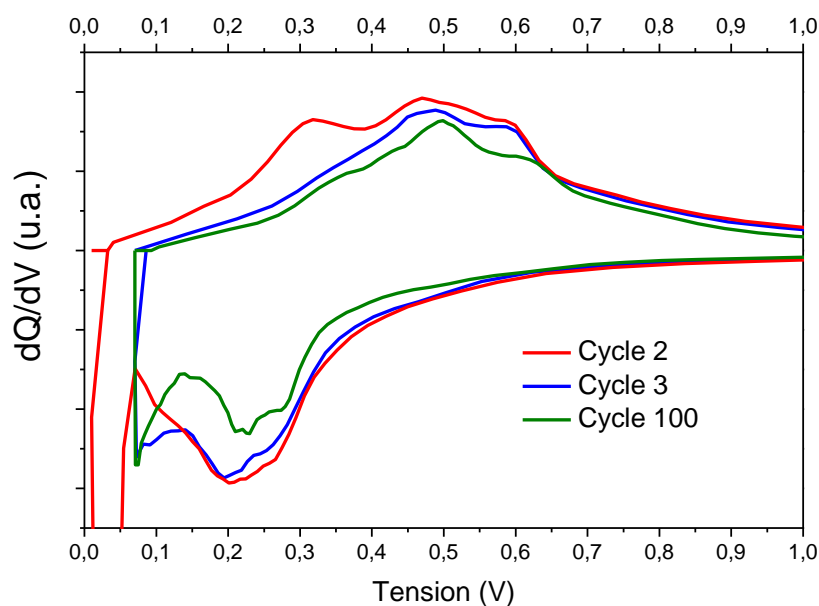


Figure 5-35 : Dérivées dQ/dV de quelques cycles réalisés sur le composite à base de CoSn

3.4 Récapitulatif

Dans cette partie, l'intermétallique CoSn a été étudié dans le composite en remplacement de l'intermétallique $Ni_{3+x}Sn_4$ utilisé auparavant. Plusieurs constatations ont été faites :

- La phase CoSn a été synthétisée par métallurgie des poudres avec une pureté de 94%.
- Cet intermétallique a été intégré au composite. Lors du broyage de longue durée (20 h) il y a une réaction partielle entre le silicium et le CoSn.
- La morphologie à l'intérieur des particules du composite est celle souhaitée : matrice sub-micrométrique entourant le silicium. Nous avons cependant observé quelques particules micrométriques de CoSn non intégrées à la matrice.
- La capacité du composite à base de CoSn est inférieure à celle du composite de référence. Elle est cependant supérieure à celles répertoriées dans la littérature des composites $Sn_{30}Co_{30}C_{40}$.
- Dans ce composite, comme dans le composite de référence, les deux phases principales Si et SnCo réagissent réversiblement avec du lithium. La réactivité du CoSn diminue après 100 cycles. La stabilité de la SEI est similaire à celle du composite de référence.

4 Résumé de ce chapitre

Dans ce chapitre, plusieurs alliages ont été utilisés en remplacement de l'intermétallique $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$. Trois alliages ont été testés : un eutectoïde de zinc aluminium et deux composés intermétalliques : Cu_6Sn_5 et CoSn . Des composites à base de ces alliages ont été synthétisés. Les résultats des caractérisations structurales sur ces composites sont donnés dans le Tableau 5-19 et comparés à ceux du composite de référence. On peut remarquer qu'il n'y a pas de réaction entre le silicium et les alliages $\text{Zn}_{0.77}\text{Al}_{0.23}$ et Cu_6Sn_5 alors qu'il y a une réactivité importante entre le silicium et le cobalt du CoSn lors du broyage. Concernant les cristallites, leur taille a diminué dans tous les composites.

Tableau 5-19 : Récapitulatif des caractérisations structurales en fonction du précurseur utilisé.

Matrice			
Réaction entre les constituants durant le broyage			
Taille des cristallites des phases de l'alliage étudié			
$\text{Zn}_{0.77}\text{Al}_{0.23}$	Cu_6Sn_5	CoSn	Référence
Matrice hétérogène Aucune Al: 43 nm Zn: 26 nm	Aucune Cu_6Sn_5 : 27 nm	Matrice homogène mais avec des particules intactes d'intermétallique Réaction entre le silicium et le cobalt CoSn : 14 nm	Matrice homogène Réaction limitée entre le silicium et le nickel $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$: 7 nm

* Les composites considérés ont été broyés 20 h

Les principaux résultats électrochimiques obtenus pour ces composites sont résumés dans le Tableau 5-20. Le composite à base de $\text{Zn}_{0.77}\text{Al}_{0.23}$ est caractérisé par des performances électrochimiques décevantes au vu de sa capacité théorique. De plus, sa SEI s'est révélée très instable. Pour le composite à base de Cu_6Sn_5 , la réversibilité vis-à-vis du lithium est incomplète après quelques cycles électrochimiques. Des résultats plus intéressants par rapport à la capacité théorique ont été obtenus avec le composite à base de CoSn , malgré une perte irréversible importante lors du premiers cycle. L'analyse de la réactivité électrochimique a montré une réactivité conjointe des phases silicium et CoSn pendant 100 cycles. La capacité et la durée de vie sont par ailleurs supérieures à celles de la littérature pour le composite $\text{Sn}_{30}\text{Co}_{30}\text{C}_{40}$.

Tableau 5-20 : Récapitulatif des caractérisations structurales en fonction du précurseur utilisé.

Capacité théorique (mAh.g⁻¹) Capacité réversible sur le premier cycle (mAh.g⁻¹) Capacité réversible sur le troisième cycle (mAh.g⁻¹) Problèmes de stabilité Réactivité électrochimique des phases des alliages			
Zn _{0.77} Al _{0.23}	Cu ₆ Sn ₅	CoSn	Référence
1395	1330	1195	1207
692	949	765	995
509	541	599	691
SEI très instable	Perte d'une partie	Consommation	Consommation
Zn_{0.77}Al_{0.23} : ☹	de la capacité après	irréversible de	irréversible de
Si : ☺	400 cycles	lithium	lithium
	Cu₆Sn₅ : ☹	(importante lors du	Ni_{3+x}Sn₄ : ☺
	Si : ☹	premier cycle)	Si : ☺
		CoSn : ☺	
		Si : ☹	

Les alliages étudiés dans ce chapitre se sont révélés moins performants électrochimiquement que le Ni_{3+x}Sn₄. Néanmoins, nous avons réussi ici à former des matrices sub-micrométriques autour des particules de silicium et nous avons obtenu des capacités stables pendant des dizaines à des centaines de cycles. On peut aussi remarquer que les deux alliages donnant les résultats les plus intéressants sont ceux ayant une réactivité non négligeable avec le silicium lors du broyage. Il est possible que cette réactivité entraîne la formation d'une interface mécaniquement plus stable entre les particules de silicium et la matrice. Il serait intéressant d'étudier d'autres composés intermétalliques qui peuvent réagir modérément avec le silicium lors du broyage et dont le produit de réaction est actif face au lithium.

Bibliographie

- [1] J.-J. Blandin, M. Suery, Superplasticité, *Tech. Ing.* **M613** (1996), 1–18.
- [2] G. Caillon, Accumulateurs portables, *Tech. Ing.* **E2 140** (2001), 1–34.
- [3] T. Tanaka, K. Higashi, Superplasticity at room temperature in Zn-22Al alloy processed by equal-channel-angular extrusion, *Mater. Trans.* **45** (2004), 1261–1265.
- [4] T. Tanaka, K. Makii, A. Kushibe, et al., Capability of superplastic forming in the seismic device using Zn–22Al eutectoid alloy, *Scr. Mater.* **49** (2003), 361–366.
- [5] K. Higashi, T. Tanaka, K. Makii, et al., Study on practical application of a new seismic damper using a Zn–Al alloy with a nanocrystalline microstructure, *Int. J. Mech. Sci.* **45** (2003), 1599–1612.
- [6] F. A. Mohamed, Y. Xun, On the minimum grain size produced by milling Zn–22%Al, *Mater. Sci. Eng. A* **358** (2003), 178–185.
- [7] J. T. Wang, S. H. Xia, J. Wang, et al., Improvement of room-temperature superplasticity in Zn–22 wt.%Al alloy, *Mater. Sci. Eng. A* **493** (2008), 111–115.
- [8] H. Okamoto, Al-Zn (aluminum-zinc), *J. Phase Equilibria* **16** (1995), 281–282.
- [9] D. Larcher, S. Beattie, M. Morcrette, et al., Recent findings and prospects in the field of pure metals as negative electrodes for Li-ion batteries, *J. Mater. Chem.* **17** (2007), 3759–3772.
- [10] W.-J. Zhang, A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion battery, *J. Power Sources* **196** (2011), 13–24.
- [11] M. Au, S. McWhorter, H. Ajo, et al., Free standing aluminum nanostructures as anodes for Li-ion rechargeable batteries, *J. Power Sources* **195** (2010), 3333–3337.
- [12] D. M. Schleich, Y. Hamon, T. Brousse, et al., Aluminum negative electrode in lithium ion batteries, *J. Power Sources* **97–98** (2001), 185–187.
- [13] J. Sun, X. Lei, C. Wang, et al., Effects of particle size on the electrochemical properties of aluminum powders as anode materials for lithium ion batteries, *J. Alloys Compd.* **429** (2007), 311–315.
- [14] M. Lindsay, G. Wang, H. Liu, Al-based anode materials for Li-ion batteries, *J. Power Sources* **119–121** (2003), 84–87.
- [15] G.-J. Jeong, Y. Kim, H.-J. Sohn, et al., Particulate-reinforced Al-based composite material for anode in lithium secondary batteries, *J. Power Sources* **101** (2001), 201–205.
- [16] M. S. Whittingham, W. Zhou, S. Upreti, Electrochemical performance of Al-Si-graphite composite as anode for lithium-ion batteries, *Electrochem. Commun.* **13** (2011), 158–161.
- [17] A. McAlister, The Al–Li (Aluminum–Lithium) system, *Bull. Alloy Phase Diagr.* **3** (1982), 177–183.
- [18] A. V. Trifonova, A. A. Momchilov, B. L. Puresheva, et al., Electrochemical lithium intercalation in lead–tin–aluminium solder, *Solid State Ion.* **143** (2001), 319–328.
- [19] A. Pelton, The Li-Zn (Lithium-Zinc) System, *J. Phase Equilibria* **12** (1991), 42–45.
- [20] F. Belliard, J. T. S. Irvine, Electrochemical performance of ball-milled ZnO-SnO₂ systems as anodes in lithium-ion battery, *J. Power Sources* **97-8** (2001), 219–222.
- [21] A. Dailly, J. Ghanbaja, P. Willmann, et al., Electrochemical insertion of lithium into graphite-zinc composites, *J. Appl. Electrochem.* **34** (2004), 885–890.
- [22] T. D. Hatchard, M. N. Obrovac, J. R. Dahn, Electrochemical Reaction of the Si_{1-x}Zn_x Binary System with Li, *J. Electrochem. Soc.* **152** (2005), A2335–A2344.
- [23] S. Yoon, C.-M. Park, H. Kim, et al., Electrochemical properties of Si-Zn-C composite as an anode material for lithium-ion batteries, *J. Power Sources* **167** (2007), 520–523.
- [24] R. Hu, M. Zeng, C. Y. V. Li, et al., Microstructure and electrochemical performance of thin film anodes for lithium ion batteries in immiscible Al–Sn system, *J. Power Sources* **188** (2009), 268–273.
- [25] J. He, H. Zhao, J. Wang, et al., Hydrothermal synthesis and electrochemical properties of nano-sized Co–Sn alloy anodes for lithium ion batteries, *J. Alloys Compd.* **508** (2010), 629–635.

- [26] X.-L. Wang, W.-Q. Han, J. Chen, et al., Single-crystal intermetallic M-Sn (M = Fe, Cu, Co, Ni) nanospheres as negative electrodes for lithium-ion batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2** (2010), 1548–1551.
- [27] M. Chamas, P.-E. Lippens, J.-C. Jumas, et al., Comparison between microparticles and nanostructured particles of FeSn₂ as anode materials for Li-ion batteries, *J. Power Sources* **196** (2011), 7011–7015.
- [28] O. Mao, J. R. Dahn, Mechanically Alloyed Sn-Fe(-C) Powders as Anode Materials for Li-Ion Batteries: II. The Sn-Fe System, *J. Electrochem. Soc.* **146** (1999), 414–422.
- [29] A. Kitada, N. Fukuda, T. Ichii, et al., Lithiation behavior of single-phase Cu-Sn intermetallics and effects on their negative-electrode properties, *Electrochimica Acta* **98** (2013), 239–243.
- [30] D. Larcher, L. Y. Beaulieu, D. D. MacNeil, et al., In Situ X-Ray Study of the Electrochemical Reaction of Li with η' -Cu₆Sn₅, *J. Electrochem. Soc.* **147** (2000), 1658–1662.
- [31] J. S. Thorne, J. R. Dahn, M. N. Obrovac, et al., A comparison of sputtered and mechanically milled Cu₆Sn₅ + C materials for Li-ion battery negative electrodes, *J. Power Sources* **216** (2012), 139–144.
- [32] L. Y. Beaulieu, J. R. Dahn, The Reaction of Lithium with Sn-Mn-C Intermetallics Prepared by Mechanical Alloying, *J. Electrochem. Soc.* **147** (2000), 3237–3241.
- [33] H. Sakaguchi, H. Honda, Y. Akasaka, et al., Ce-Sn intermetallic compounds as new anode materials for rechargeable lithium batteries, *J. Power Sources* **119–121** (2003), 50–55.
- [34] M.-Z. Xue, Z.-W. Fu, Electrochemical reactions of lithium with transition metal stannides, *Solid State Ion.* **177** (2006), 1501–1507.
- [35] S. Fürtauer, D. Li, D. Cupid, et al., The Cu-Sn phase diagram, Part I: New experimental results, *Intermetallics* **34** (2013), 142–147.
- [36] D. G. Kim, H. Kim, H.-J. Sohn, et al., Nanosized Sn-Cu-B alloy anode prepared by chemical reduction for secondary lithium batteries, *J. Power Sources* **104** (2002), 221–225.
- [37] News Release: Sony's new Nexelion hybrid lithium ion batteries, (2005), <http://www.sony.net/SonyInfo/News/Press/200502/05-006E/>.
- [38] J. Wolfenstine, J. L. Allen, Chemistry and structure of Sony's Nexelion Li-ion Electrode Materials, *Army Res. Lab.* (2006), www.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/a479387.pdf.
- [39] S.-I. Lee, S. Yoon, C.-M. Park, et al., Reaction mechanism and electrochemical characterization of a Sn-Co-C composite anode for Li-ion batteries, *Electrochimica Acta* **54** (2008), 364–369.
- [40] G. F. Ortiz, R. Alcántara, I. Rodríguez, et al., New tin-based materials containing cobalt and carbon for lithium-ion batteries, *J. Electroanal. Chem.* **605** (2007), 98–108.
- [41] P. P. Ferguson, A. D. W. Todd, J. R. Dahn, Comparison of mechanically alloyed and sputtered tin-cobalt-carbon as an anode material for lithium-ion batteries, *Electrochem. Commun.* **10** (2008), 25–31.
- [42] P. P. Ferguson, D.-B. Le, A. D. W. Todd, et al., Nanostructured Sn₃₀Co₃₀C₄₀ alloys for lithium-ion battery negative electrodes prepared by horizontal roller milling, *J. Alloys Compd.* **595** (2014), 138–141.
- [43] M. Jiang, J. Sato, I. Ohnuma, et al., A thermodynamic assessment of the Co-Sn system, *Calphad* **28** (2004), 213–220.
- [44] J. Zhang, Y. Xia, Co-Sn Alloys as Negative Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries, *J. Electrochem. Soc.* **153** (2006), A1466–A1471.
- [45] R. Alcántara, I. Rodríguez, J. L. Tirado, Structural and Electrochemical Properties of Micro- and Nano-Crystalline CoSn Electrode Materials, *ChemPhysChem* **9** (2008), 1171–1177.
- [46] J. R. Dahn, R. E. Mar, A. Abouzeid, Combinatorial Study of Sn_{1-x}Co_x (0 < x < 0.6) and [Sn_{0.55}Co_{0.45}]_{1-y}C_y (0 < y < 0.5) Alloy Negative Electrode Materials for Li-Ion Batteries, (n.d.), <http://jes.ecsdl.org>.
- [47] N. Tamura, M. Fujimoto, M. Kamino, et al., Mechanical stability of Sn-Co alloy anodes for lithium secondary batteries, *Electrochimica Acta* **49** (2004), 1949–1956.

Chapitre 6

Discussion et conclusion générale

Dans ce chapitre, nous répondrons à quelques questions laissées en suspens dans ce manuscrit et qui se posent au regard des différents résultats obtenus. Nous dresserons ensuite un récapitulatif général des résultats électrochimiques et enfin nous conclurons quant à ces travaux.

Table des matières

1	DISCUSSION.....	201
1.1	OPTIMISATION DES TENEURS EN CARBONE ET EN SILICIUM.....	201
1.2	APPAUVRISSMENT EN NICKEL LORS DU BROUAGE.....	202
1.3	LE ROLE DE LA MATRICE LORS DE LA LITHIATION.....	204
1.4	ROLE DE LA REACTIVITE AVEC LE SILICIUM.....	205
1.5	RECAPITULATIF DES RESULTATS ELECTROCHIMIQUES.....	206
2	CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	209
	BIBLIOGRAPHIE	212

1 Discussion

1.1 Optimisation des teneurs en carbone et en silicium

Dans le chapitre 3, nous avons démontré que l'obtention de bons résultats électrochimiques dans des composites Si/Ni_{3+x}Sn₄/Al/C requiert deux conditions : la formation d'une matrice submicrométrique homogène autour des nanoparticules de silicium et la préservation des phases silicium et intermétallique Ni_{3+x}Sn₄ lors du broyage mécanique. Du point de vue pratique, cette dernière condition se traduit par une limitation de la production d'étain libre lors du broyage, signature de la réaction entre le silicium et le composé intermétallique. L'obtention simultanée de ces deux conditions est problématique. On peut limiter la production d'étain libre en augmentant la teneur en carbone mais cette augmentation a tendance à empêcher la formation d'une matrice homogène autour des particules de silicium. L'augmentation de la teneur en silicium, quant à elle, améliore la formation d'une matrice homogène mais favorise l'apparition d'étain libre (Tableau 6-1).

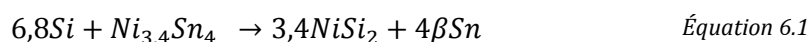
Tableau 6-1 : Récapitulatif des résultats du chapitre 3 (les flèches rouges indiquent les compositions qu'il pourrait être intéressant de tester dans l'avenir).

Si \ C	10 _m %	15 _m %	20 _m %	25 _m %
10 _m %	Struct.	Matrice très hétérogène 0% Sn libre		
	Electrochimie	$Q_{théo} = 953 \text{ mAh.g}^{-1}$ $Q_{rev 1^e} = 572 \text{ mAh.g}^{-1}$ Réactivité des phases : Ni _{3+x} Sn ₄ : ☹ Si : ☹		
20 _m %	Struct.	Matrice homogène 1% Sn libre	Matrice homogène 1% Sn libre	Matrice hétérogène 1% Sn libre
	Electrochimie	$Q_{théo} = 1240 \text{ mAh.g}^{-1}$ $Q_{rev 1^e} = 985 \text{ mAh.g}^{-1}$ Réactivité des phases : Ni _{3+x} Sn ₄ : ☺ Si : ☺	$Q_{théo} = 1207 \text{ mAh.g}^{-1}$ $Q_{rev 1^e} = 995 \text{ mAh.g}^{-1}$ Réactivité des phases : Ni _{3+x} Sn ₄ : ☺ Si : ☺	$Q_{théo} = 1184 \text{ mAh.g}^{-1}$ $Q_{rev 1^e} = 956 \text{ mAh.g}^{-1}$ Réactivité des phases : Ni _{3+x} Sn ₄ : ☹ Si : ☺
30 _m %	Struct.	Matrice homogène 5% Sn libre		
	Electrochimie	$Q_{théo} = 1533 \text{ mAh.g}^{-1}$ $Q_{rev 1^e} = 966 \text{ mAh.g}^{-1}$ Réactivité des phases : Ni _{3+x} Sn ₄ : ☹ Si : ☹		

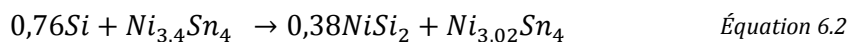
Pour trouver la composition optimale de ce système, il pourrait être intéressant de jouer à la fois sur les teneurs en silicium et en carbone. Le composite à 10% en silicium et 15% en carbone est formé d'une matrice hétérogène, il pourrait donc être intéressant de diminuer la teneur en carbone dans ce dernier pour tenter d'obtenir une matrice homogène. De même la production d'étain libre est assez importante dans le composite à 30% en silicium et 15% en carbone. Augmenter la teneur en carbone dans ce composite pourrait permettre de diminuer ce phénomène. Cette voie devra être prioritaire car elle permet aussi d'augmenter la capacité globale du composite.

1.2 Appauvrissement en nickel de l'intermétallique $Ni_{3+x}Sn_4$ lors du broyage

Lors de nos divers broyages des composites à base de $Ni_{3+x}Sn_4$, nous avons noté, en diffraction des rayons X, l'apparition d'une phase $Ni_{3+x}Sn_4$ moins riche en nickel que la phase de départ proche de $Ni_{3.4}Sn_4$. Des mesures complémentaires par Spectroscopie Mössbauer ont confirmés le passage d'un intermétallique riche en nickel avant broyage à un appauvri en nickel après broyage. Jusqu'ici nous pensions que la réaction entre le silicium et $Ni_{3+x}Sn_4$ se produisait selon l'Équation 6.1. Cette réaction n'implique pas d'appauvrissement en nickel dans la phase $Ni_{3+x}Sn_4$ mais l'apparition d'étain libre et de la phase $NiSi_2$. Dès lors comment expliquer l'appauvrissement en nickel observé pour nos échantillons ?



Le domaine d'homogénéité de la phase $Ni_{3+x}Sn_4$ est compris, d'après Schmetterer, entre 53 à 57at.% Sn soit une valeur de x comprise entre 0,02 et 0,55 [1]. La phase de départ $Ni_{3.4}Sn_4$ peut donc s'appauvrir en nickel tout en restant stable. Nous proposons la réaction décrite par l'Équation 6.2 entre l'intermétallique et le silicium.



Les deux réactions 6.1 et 6.2 doivent être simultanées (ou en compétition) puisque nous avons observé à la fois un appauvrissement en nickel et une apparition d'étain libre sur certains échantillons. L'apparition d'étain libre n'est donc pas un critère suffisant pour juger de l'occurrence de la réaction entre le composé intermétallique et le silicium. Le Tableau 6-2 donne les taux d'occupation (mesurés par affinement par la méthode Rietveld) du nickel dans tous nos échantillons après 20h de broyage ainsi que la production d'étain libre dans ces mêmes échantillons. On constate que le pourcentage d'étain libre n'est pas proportionnel à l'appauvrissement en nickel dans les échantillons : dans l'étude sur la teneur en carbone, le pourcentage massique d'étain libre estimé par DRX est de 1% pour tous les échantillons alors

que le taux d'occupation du nickel est différent. Globalement, les conditions dures de broyage (absence ou faible teneur en carbone ajouté) donnent lieu à de faibles taux d'occupation x . On confirme ici que l'estimation de production d'étain libre (par ailleurs difficile par diffraction X car le pic d'étain libre est masqué par le bruit de fond et les pics voisins) n'est pas un critère suffisant pour juger de la réaction entre le silicium et le composé intermétallique.

Tableau 6-2 : Taux d'occupation x dans $Ni_{3+x}Sn_4$ et % d'étain libre pour les composites à base de $Ni_{3+x}Sn_4$ broyés 20h

Nom de l'étude	Nom du composite	Taux d'occupation x	
		dans $Ni_{3+x}Sn_4$ ou apparition de $Ni_{3,02}Sn_4$	% _m d'étain libre
Teneur en carbone	10% C	$x = 0,036$	1%
	15% C	$x = 0,20$	1%
	20% C	$x = 0,24$	1%
	25% C	$x = 0,39$	1%
Teneur en silicium	10% Si	$x = 0,24$	0%
	30% Si	5% _m de $x = 0,02$	5%
Silicium carboné	0% en carbone ajouté	$x = 0,19$	3%
	15% en carbone ajouté	$x = 0,39$	1%
Silicium oxydé	0% C	22% _m de $x = 0,02$	5%
	15% C	29% _m de $x = 0,02$	2%

Dans la Figure 6-1, nous pouvons observer qu'il y a une relation proportionnelle entre le taux de carbone dans le composite et le taux d'occupation du nickel dans le composé intermétallique. On peut aussi remarquer que le composite à base de silicium carboné, broyé avec ajout de 15% en carbone, a un taux d'occupation du nickel équivalent au 25% en carbone et non à celui à 15% en carbone. Le carbone présent à la surface du silicium a donc bien joué un rôle protecteur supplémentaire comparé au composite à base de silicium de référence.

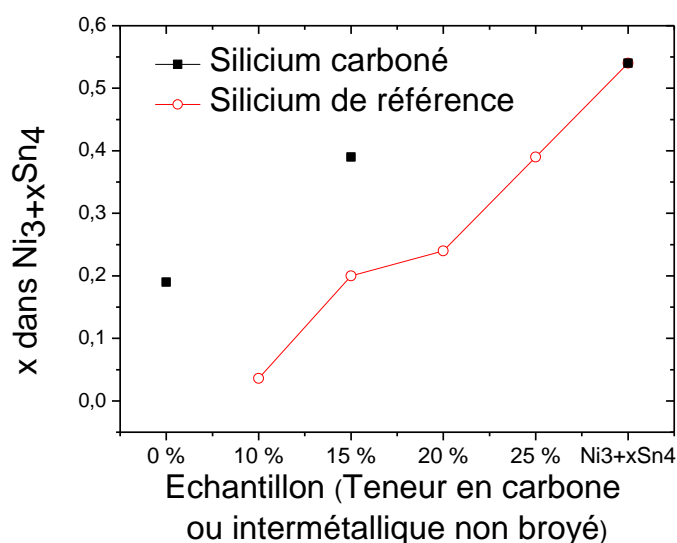


Figure 6-1 : x dans $Ni_{3+x}Sn_4$ en fonction de la teneur en carbone pour les composites broyés 20h (et $Ni_{3+x}Sn_4$ avant broyage).

1.3 Le rôle de la matrice lors de la lithiation

Lors des travaux passés et présents sur ces composites, nous avons émis l'hypothèse que le rôle de la matrice était d'absorber les changements volumiques lors la lithiation. On peut néanmoins se demander comment une matrice constituée d'un matériau intermétallique plutôt fragile à l'état microcristallin peut absorber cette expansion.

Tout d'abord il faut remarquer que l'intermétallique se lithie à un potentiel plus élevé que le silicium cristallin ($E_{Ni_{3+x}Sn_4}^{lithiation} = 0,23 V > E_{Si}^{lithiation} = 0,1 V$). Un alliage Li_xSn est formé lors de cette lithiation. Cet alliage n'a pas les mêmes propriétés mécaniques que l'intermétallique. Ainsi il n'est pas approprié de raisonner sur les propriétés mécaniques de l'intermétallique puisque lorsque le silicium se lithie la matrice n'est plus formée d'intermétallique mais de Li_xSn et de nickel. Cependant une étude a montré par DFT que l'étain passe par une transition ductile/fragile lors de la lithiation [2]. Ainsi le $Li_{2,25}Sn$ est plutôt fragile.

Dans le chapitre 3 de ce manuscrit, nous avons observé que les composites ayant une matrice homogène ont tendance à former des alliages Li_xSi moins riches en lithium que ceux n'ayant pas de matrice (Figure 3-24). Ainsi la matrice limite la formation d'alliages Li_xSi riches en lithium et donc l'expansion volumique. Il est probable que les particules de silicium se lithient jusqu'à ce qu'elles n'aient plus l'espace pour le faire. Plutôt qu'un rôle accommodateur il semble que la matrice a un rôle de limitation de lithiation. On peut cependant remarquer que la réactivité des phases Li_xSi augmente avec le nombre de cycles (Figure 3-24). Le silicium déforme petit à petit la matrice pour pouvoir se lithier de manière plus importante. Ceci peut expliquer la formation continue de la SEI durant le cyclage : le silicium se lithie de plus en plus au fur et à mesure des

cycles et gonfle de manière plus importante en laissant apparaître de nouvelles surfaces non passivées.

1.4 Rôle de la réactivité entre l'intermétallique et le silicium

Il a été observé durant cette étude que les composites ayant les meilleures performances électrochimiques sont ceux dont l'intermétallique réagit en partie avec le silicium lors de la mécanosynthèse. Pour rappel, les résultats électrochimiques des trois intermétalliques utilisés dans cette thèse sont données dans le Tableau 6-3. On voit ici que le composite n'ayant pas réagit avec le silicium lors du broyage (Cu_6Sn_5) a un fort irréversible lors du premier cycle ainsi qu'une capacité qui se stabilise très bas comparée à sa capacité théorique. Nous avons aussi montré dans nos travaux, que le silicium du composite à base de Cu_6Sn_5 perd rapidement sa réactivité avec le lithium lors du cyclage (Figure 5-20). On peut penser que cette baisse rapide de capacité est liée aux expansions volumiques du silicium ayant lieu lors de la lithiation. Mais dans ce cas, pourquoi les composites à base d'intermétalliques réagissant avec le silicium lors du broyage obtiennent de meilleures performances électrochimiques ?

Tableau 6-3 : Comparaison entre les résultats électrochimiques pour les trois composites à base de Cu_6Sn_5 , de CoSn et de $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$.

	composite à base de Cu_6Sn_5	composite à base de CoSn	Référence à base de $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$
Capacité théorique Q_{th} (mAh.g ⁻¹)	1330	1195	1207
% Capacité irréversible 1 ^{er} cycle	44%	31%	19%
Capacité réversible après 3 cycles (mAh.g ⁻¹)	410	640	692

Nous avons vu que lors de la réaction de $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$ avec le silicium, une couronne de composé NiSi_2 peut se former autour du silicium (Figure 4.16). Nous obtenons ainsi des particules cœur-coquille dont le cœur est composé de silicium et la coquille d'un composé SiX . L'amélioration des propriétés électrochimiques grâce à cette couronne peut venir de deux phénomènes :

- Cette structure peut limiter le gonflement lors de la lithiation. Comme vu auparavant, la coquille réduit la lithiation du cœur en raison des liaisons fortes entre les deux parties et donc diminue le gonflement du silicium.
- La couronne joue le rôle d'une interface mécaniquement stable entre le silicium et la matrice. Il y a un gradient de composition entre l'intérieur de la couronne (très riche en silicium) et l'extérieur (riche en intermétallique) (voir Figure 6-2). Il est alors

possible que cette coquille forme une interface qui accommode les tensions mécaniques entre le silicium et la matrice.

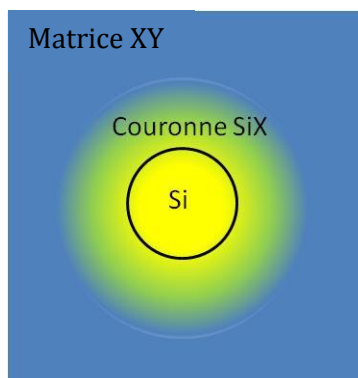


Figure 6-2 : Schéma d'une particule de silicium (jaune) entourée d'une couronne SiX (verte) et d'une matrice XY (bleu).

Néanmoins il est nécessaire que la couronne SiX ne soit pas isolante électroniquement et ioniquement.

1.5 Récapitulatif des résultats électrochimiques

La Figure 6-4 récapitule les résultats en termes de stabilité et de capacité électrochimique des composites étudiés dans ces travaux. L'objectif premier de cette thèse était de trouver le meilleur compromis entre capacité en cyclage et stabilité de la SEI. De bonnes capacités ont été obtenues avec plusieurs échantillons : les composites à 10 et 15% en carbone, celui à 30% en silicium, celui à base de CoSn (comparé à la littérature sur cet intermétallique) et celui à base de silicium carboné broyé avec ajout de carbone. Cependant la plupart de ces composites ont démontré en cyclage une instabilité de la SEI qui provoquerait une perte rapide de capacité face à une vraie positive (à cause de la réserve limitée en lithium du côté de la positive). Le seul composite dont les résultats en cyclage ont montré une stabilisation de la SEI est le composé à base de silicium carboné broyé avec ajout de carbone. Ce composite contient une matrice homogène semblable à celle observée sur le composite de référence. D'où vient donc la différence observée en termes de stabilité ? Pour répondre à cette question nous avons comparés deux images de microscopies faites à la même échelle du silicium de référence et du silicium carboné. Il apparaît clairement sur ces images que le silicium carboné est de taille plus faible que le silicium de référence. Avec un système nanométrique, les tensions mécaniques peuvent se relâcher à la surface et ne pas induire de fissures. Il y a donc moins de surface fraîche disponible pour former de la SEI à chaque lithiation. La nanostructuration du silicium est d'ailleurs fréquemment étudiée comme voie d'amélioration des propriétés électrochimiques (voir Chapitre 1 paragraphe 2.4.4.2).

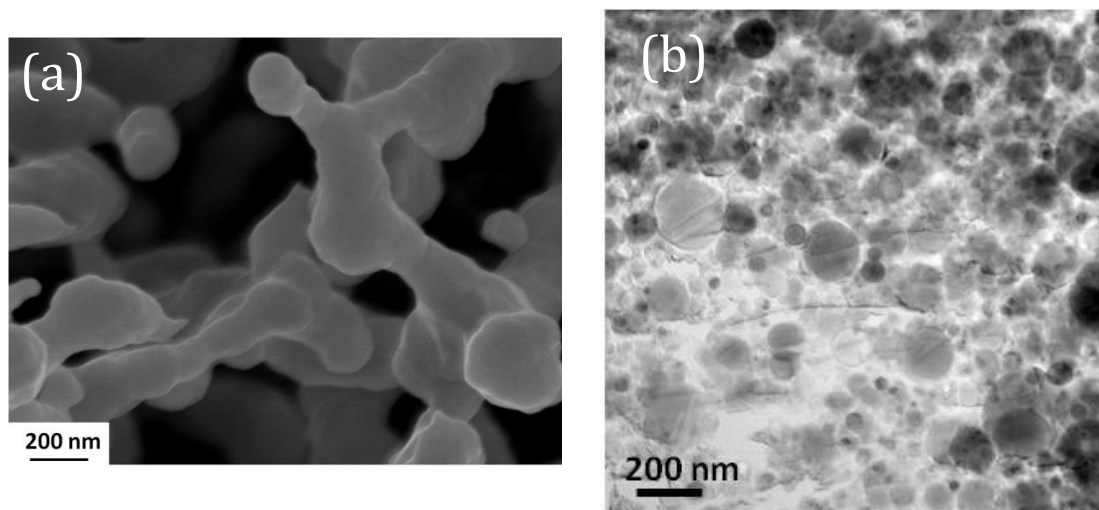


Figure 6-3 : (a) Image MEB du silicium de référence en mode électrons secondaires et (b) Image MET en champ clair du silicium carboné.

On peut néanmoins se demander pourquoi les composites à base de silicium oxydé n'ont pas montré des résultats similaires au silicium carboné puisque ces deux siliciums ont des tailles de particules équivalentes (voir Figure 4-22). Le problème de ces composites est l'oxyde qui isole la particule de silicium et empêche le lithium de réagir avec celle-ci (voir Chapitre 4 paragraphe 2.3). Il pourrait être intéressant de désoxyder partiellement la surface du silicium à l'aide par exemple d'acide fluorhydrique avant de l'incorporer au composite pour confirmer cette hypothèse.

Les bonnes propriétés du composite à base de silicium carboné viennent donc du carbone à la surface du silicium qui empêche le silicium de s'oxyder, nous permettant d'utiliser un silicium de faible taille.

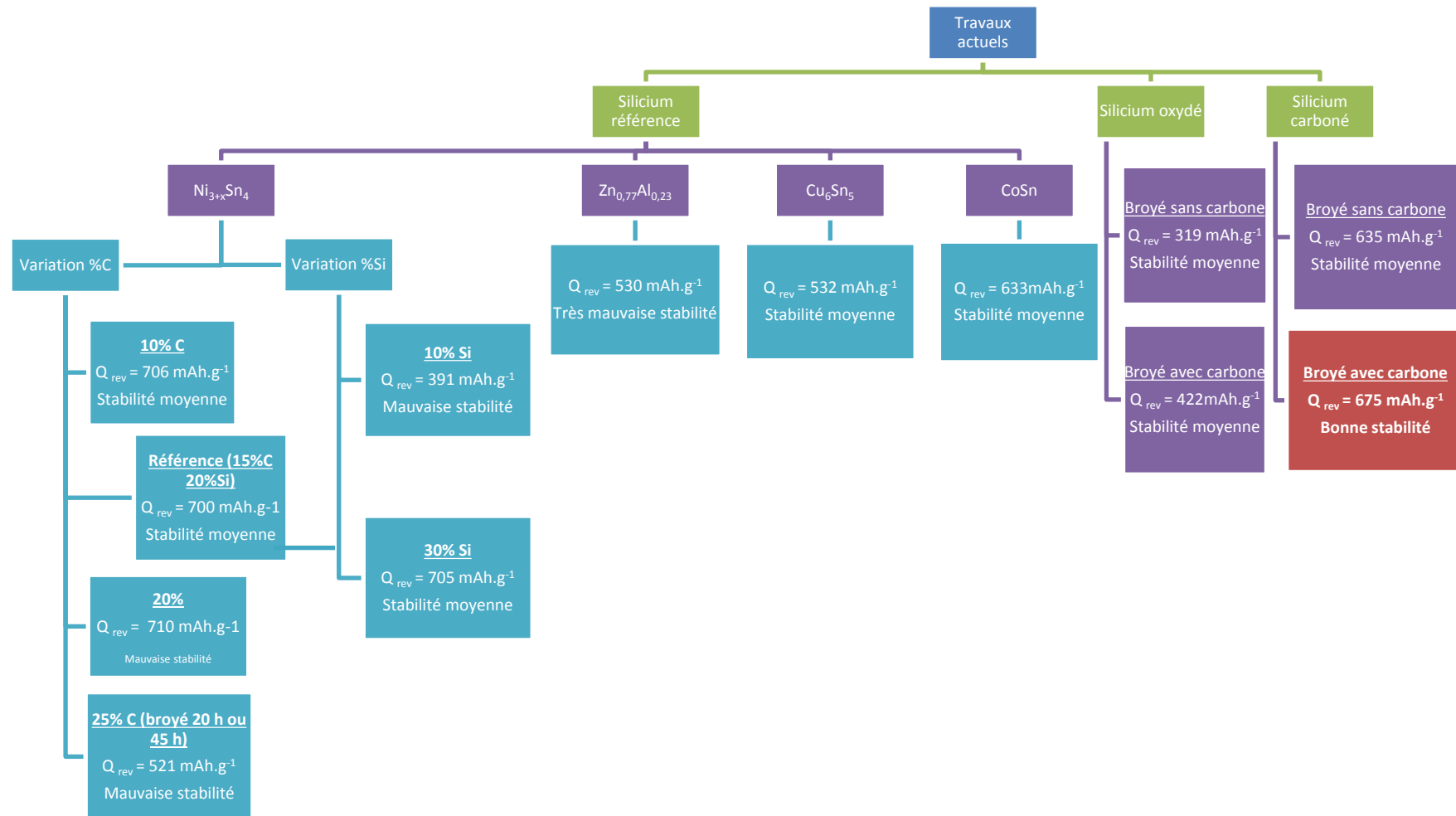


Figure 6-4 : Organigramme répertoriant tous les résultats de ces travaux en termes de capacité réversible (3^e cycle) et de stabilité électrochimique.

2 Conclusion générale et perspectives

Cette étude s'est inscrite dans le cadre de la recherche de nouveaux matériaux d'électrode négative à forte capacité pour les batteries lithium-ion. Les matériaux que nous avons étudiés ici sont des composites à base de silicium et de composés intermétalliques. Cette étude fait suite à un travail de thèse réalisé par Z. Edfouf durant lequel ont été développés des matériaux du type Si-(Ni-Sn)-Al-C qui présentent des performances électrochimiques intéressantes. Ces matériaux se présentent sous la forme de nanoparticules de silicium enrobées par une matrice submicrométrique.

L'objectif de ce travail était l'optimisation de la composition de ces composites pour trouver le meilleur compromis entre capacité électrochimique et stabilité de l'interface électrode électrolyte. Pour ce faire plusieurs stratégies ont été développées: variation des teneurs en silicium et en carbone dans le composite, remplacement du silicium de référence par du silicium ayant des états de surface modifiés et remplacement de l'intermétallique à base de nickel étain par d'autres composés ($\text{Zn}_{0,77}\text{Al}_{0,23}$, Cu_6Sn_5 et CoSn).

Les composés intermétalliques ont été synthétisés par métallurgie des poudres et les matériaux composites par mécanosynthèse. Les propriétés chimiques et structurales de ces matériaux ont été déterminées par microsonde de Castaing, diffraction des rayons X, microscopies électroniques à balayage et à transmission. Les caractérisations électrochimiques ont été réalisées en cellules Swagelok et bouton par cyclage galvanostatique et par voltamétrie cyclique.

Nous avons tout d'abord cherché à déterminer la composition optimale dans le composite précédemment développé en faisant varier les taux de carbone et de silicium. L'objectif était ici double : limiter la production en étain libre (signature d'une réaction lors du broyage entre le silicium et le composé intermétallique) tout en obtenant une matrice la plus homogène possible. Durant cette étude, nous avons mis en évidence que la variation de ces éléments a divers effets sur les propriétés structurales lors du broyage :

- La vitesse de nanostructuration de la phase $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$ dépend fortement de la teneur en carbone mais peu de la teneur en silicium.
- L'augmentation de la teneur en carbone a peu d'effet sur la production d'étain libre. Une production d'étain libre plus importante a par contre été notée sur les composés riches en silicium.

- L'augmentation de la teneur en carbone empêche l'agglomération de la matrice lors du broyage même en augmentant le temps de broyage. A contrario, une teneur minimale en silicium est nécessaire pour obtenir une matrice homogène.

Nous avons ensuite démontré que ces différentes propriétés structurales ont des effets sur les performances électrochimiques.

- Les meilleurs résultats sont obtenus avec les composites formés de matrices homogènes qui entourent les particules de silicium. Ceci a permis de confirmer l'importance de la matrice dans nos composites.
- Nous avons démontré qu'il est bien nécessaire de limiter la production d'étain libre lors du broyage puisque le composé riche en silicium a montré des performances électrochimiques décevantes comparé à sa capacité théorique.

Nous avons montré que l'obtention de bons résultats électrochimiques nécessite un compromis entre la formation d'une matrice la plus homogène possible, la capacité théorique la plus élevée, et la limitation de la réactivité entre l'intermétallique $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$ et le silicium. Cette étude nous a permis d'affiner le rôle de la matrice lors de la lithiation. Plutôt qu'un rôle accommodateur de variation de volume nous pensons que la matrice limite la lithiation du silicium et donc la fatigue du composite.

Dans une deuxième étude, nous avons utilisé du silicium avec des états de surface différents : un silicium recouvert de carbone et un silicium oxydé. Les composites à base de ces deux siliciums ont été synthétisés avec et sans ajout de carbone. Nous avons montré que l'état de surface a un effet protecteur durant le broyage puisque nous avons observé une production d'étain libre très limitée (comparée au composite de référence broyé sans carbone) dans les composites broyés sans carbone. Nous avons remarqué une structure particulière de plaquettes sur les composites broyés sans carbone. A l'intérieur de ces plaquettes, nous avons observé des particules de silicium entourées d'une matrice homogène.

Nous avons montré que les résultats électrochimiques des composites à base de silicium oxydé (broyé avec ou sans ajout de carbone) sont très faibles. Nous avons expliqué ces mauvais résultats par l'oxydation de surface qui isole la particule de silicium et empêche le lithium de pénétrer à l'intérieur de ces particules. De plus la réduction de cet oxyde de surface lors du premier cycle électrochimique provoque un fort irréversible.

Nous avons obtenu avec les composites à base de silicium carboné (broyé avec ou sans ajout de carbone) des capacités proches de celle du composite de référence. Néanmoins l'ajout de carbone graphite permet une limitation relative de la consommation irréversible en lithium. Nous pensons que c'est ce composite qui a les propriétés les plus intéressantes.

Nous avons ensuite étudié l'influence de l'intermétallique sur les propriétés structurales et électrochimiques. Un alliage eutectoïde $\text{Zn}_{0,77}\text{Al}_{0,23}$ a d'abord été utilisé. Nous avons obtenu une morphologie de composite similaire à celle du composé de référence. Cependant les SEI de cet alliage et de son composite se sont révélées très instables en cyclage.

Un intermétallique de cuivre étain, Cu_6Sn_5 , a aussi été testé. Nous avons remarqué qu'il n'y a pas de réaction durant le broyage entre les phases principales. Ce composite s'est révélé moins performant électrochimiquement que celui de référence que cela soit d'un point de vue capacité ou stabilité.

A cause de leurs instabilités, nous avons écarté ces deux derniers composés pour l'application.

Le dernier intermétallique que nous avons testé est CoSn . Nous avons montré qu'une réaction partielle se produit entre le silicium et le cobalt lors du broyage. Nous avons obtenue une capacité en cyclage inférieure à celle du composite de référence mais plus élevée que celles de la littérature des composites Co-Sn-C . La stabilité de la SEI de ce composite est équivalente à celle du composite de référence. Il pourrait être intéressant d'étudier plus en détail la réactivité du CoSn et du composite par exemple par diffraction des rayons X in situ pour comprendre si le CoSn se reforme après lithiation comme dans le cas du $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$. Il serait par ailleurs intéressant de remplacer le silicium de référence, utilisé dans ce composite, par du silicium carboné.

Nous pensons que la réactivité entre l'intermétallique et le silicium est un phénomène intéressant pour l'obtention de bonnes performances électrochimiques. Cette hypothèse pourra être vérifiée dans le futur en testant d'autres intermétalliques du type Sn-Fe .

Malgré une stabilisation de la SEI grâce à l'usage du silicium carboné, il est nécessaire d'améliorer encore ce paramètre. Pour cela, l'étude des phénomènes se déroulant à cette interface serait utile en identifiant et en quantifiant les espèces présentes dans la SEI.

Enfin la faisabilité industrielle de notre composite devra être étudiée pour se diriger vers la commercialisation. Pour cela, des optimisations de la formulation de notre électrode et des procédés de synthèse devront être faits. Il faudra par exemple chercher une alternative à la synthèse par métallurgie des poudres qui est difficile à grande échelle. Une solution serait de synthétiser les intermétalliques par fusion.

Bibliographie

- [1] C. Schmetterer, H. Flandorfer, K. W. Richter, et al., A new investigation of the system Ni–Sn, *Intermetallics* **15** (2007), 869–884.
- [2] Y. Qi, L. G. Hector, C. James, et al., Lithium Concentration Dependent Elastic Properties of Battery Electrode Materials from First Principles Calculations, *J. Electrochem. Soc.* **161** (2014), F3010–F3018.

Annexe A

Résultats détaillés des affinements Rietveld du chapitre 3

II:

Teneur en carbone (%)	Temps de broyage	Phase	Groupe d'espace	Quantité de phase (% _m)	Paramètres de maille			$\beta(^{\circ})$	R_B	R_{wp}	χ^2
					a (Å)	b (Å)	c (Å)				
10%	1 h	Ni _{3+x} Sn ₄	$C2/m$	68 (2)	12,421 (1)	4,0762 (1)	5,211 (1)	103,78 (1)	4,76	12,0	19,6
		Si	$Fd\bar{3}m$	27 (2)	5,428 (1)				3,04		
		Al	$Fm\bar{3}m$	4 (1)	4,04580				6,29		
		SnO ₂	$P4_2/mnm$	1 (1)	4,737 (2)		3,184 (2)		9,83		
	5 h	Ni _{3+x} Sn ₄	$C2/m$	74 (4)	12,393 (4)	4,066 (1)	5,205 (2)	104,25 (2)	1,79	9,08	7,18
		Si	$Fd\bar{3}m$	25 (3)	5,434 (2)				2,43		
	10 h	Ni _{3+x} Sn ₄	$C2/m$	76 (1)	12,415 (5)	4,068 (1)	5,206 (2)	104,23 (2)	3,86	9,86	8,97
		Si	$Fd\bar{3}m$	24 (1)	5,437 (2)				5,27		
	20 h	Ni _{3+x} Sn ₄	$C2/m$	79 (2)	12,274 (4)	4,045 (1)	5,197 (2)	104,74 (2)	2,09	8,16	2,80
		Si	$Fd\bar{3}m$	20 (2)	5,429 (2)				2,47		
		Sn	$I4_1/amd$	1 (1)	5,8317		3,1813		3,86		
15%	1 h	Ni _{3+x} Sn ₄	$C2/m$	61 (2)	12,435 (1)	4,0788 (1)	5,209 (1)	103,676(5)	3,98	11,7	17,1
		Si	$Fd\bar{3}m$	32 (2)	5,429 (1)				3,71		
		Al	$Fm\bar{3}m$	4 (1)	4,04580				5,48		
		SnO ₂	$P4_2/mnm$	1 (1)	4,727 (2)		3,190 (2)		17,2		
		C	$P6_3/mmc$	2 (1)	2,454 (2)		6,724 (3)		15,8		
	5 h	Ni _{3+x} Sn ₄	$C2/m$	66 (2)	12,436 (1)	4,078 (2)	5,2099 (4)	103,691 (5)	4,70	12,6	19,9
		Si	$Fd\bar{3}m$	30 (2)	5,4297 (6)				3,26		
		Al	$Fm\bar{3}m$	3 (1)	4,04580				4,85		
		SnO ₂	$P4_2/mnm$	1 (1)	4,73 (1)		3,18 (2)		12,6		
	10 h	Ni _{3+x} Sn ₄	$C2/m$	67 (3)	12,447 (2)	4,0786 (6)	5,209 (1)	103,63 (1)	2,70	10,8	12,1
		Si	$Fd\bar{3}m$	30 (3)	5,432 (1)				3,60		
		SnO ₂	$P4_2/mnm$	1 (1)	4,73 (1)		3,18 (2)		6,50		

20%	20 h	Sn	<i>I4₁/amd</i>	2 (1)	5,833 (1)		3,183 (1)	3,43				
		Ni _{3+x} Sn ₄	<i>C2/m</i>	73 (2)	12,291 (7)	4,049 (2)	5,202 (2)	104,70 (2)	3,17			
		Si	<i>Fd3̄m</i>	26 (1)	5,432 (2)				5,23	9,39	4,39	
		Sn	<i>I4₁/amd</i>	1 (1)	5,858 (2)		3,175 (1)		5,06			
	1 h	Ni _{3+x} Sn ₄	<i>C2/m</i>	58 (2)	12,409 (1)	4,0758 (3)	5,2122 (4)	103,835 (5)	7,95			
		Si	<i>Fd3̄m</i>	34 (2)	5,428 (1)				3,43	15,9	31,3	
		Al	<i>Fm3̄m</i>	5 (1)	4,04580				7,30			
		SnO ₂	<i>P4₂/mnm</i>	1 (1)	4,734 (2)		3,184 (2)		15,0			
	5 h	C	<i>P6₃/mmc</i>	2 (1)	2,454 (4)		6,726 (6)		14,6			
		Ni _{3+x} Sn ₄	<i>C2/m</i>	65 (2)	12,393 (4)	4,066 (1)	5,205 (2)	104,25 (2)	4,87			
		Si	<i>Fd3̄m</i>	31 (2)	5,429 (1)				3,61	11,4	17,5	
		Al	<i>Fm3̄m</i>	3 (1)	4,04580				6,79			
	10 h	SnO ₂	<i>P4₂/mnm</i>	1 (1)	4,736 (2)		3,184 (2)		18,2			
		Ni _{3+x} Sn ₄	<i>C2/m</i>	68 (2)	12,409 (1)	4,0765 (3)	5,2120 (5)	103,83 (2)	4,20			
		Si	<i>Fd3̄m</i>	31 (2)	5,4301 (6)				1,93	10,8	16,2	
		SnO ₂	<i>P4₂/mnm</i>	1 (1)	4,736 (2)		3,184 (2)		16,0			
	20 h	Ni _{3+x} Sn ₄	<i>C2/m</i>	74 (2)	12,404 (4)	4,070 (1)	5,205 (2)	104,05 (2)	6,05			
		Si	<i>Fd3̄m</i>	24 (2)	5,432 (1)				7,89	12,6	9,66	
		SnO ₂	<i>P4₂/mnm</i>	1 (1)	4,736 (2)		3,184 (2)		16,9			
		Sn	<i>I4₁/amd</i>	1 (1)	5,806 (2)		3,198 (2)		7,02			
	25%	1 h	Ni _{3+x} Sn ₄	<i>C2/m</i>	61 (2)	12,444 (1)	4,0793 (1)	5,209 (1)	103,624(5)	6,55		
			Si	<i>Fd3̄m</i>	32 (2)	5,429 (1)				6,50		
			Al	<i>Fm3̄m</i>	4 (1)	4,04580				6,87	12,8	21,6
			SnO ₂	<i>P4₂/mnm</i>	1 (1)	4,727 (2)		3,190 (2)		9,86		
C			<i>P6₃/mmc</i>	2 (1)	2,489 (2)		6,719 (3)		9,34			

5 h	Ni _{3+x} Sn ₄	<i>C2/m</i>	66 (2)	12,447 (1)	4,0799 (1)	5,2099 (2)	103,627 (4)	4,66	12,3	16,2
	Si	<i>Fd$\bar{3}m$</i>	29 (2)	5,4295 (5)				9,02		
	Al	<i>Fm$\bar{3}m$</i>	4 (1)	4,04580				5,28		
	SnO ₂	<i>P4₂/mnm</i>	1 (1)	4,739 (7)		3,18 (1)		15,8		
10 h	Ni _{3+x} Sn ₄	<i>C2/m</i>	64 (3)	12,447 (1)	4,0807 (3)	5,2097 (4)	103,61 (5)	8,05	15,9	23,9
	Si	<i>Fd$\bar{3}m$</i>	31 (3)	5,4304 (7)				9,63		
	Al	<i>Fm$\bar{3}m$</i>	4 (1)	4,04580				3,40		
	SnO ₂	<i>P4₂/mnm</i>	1 (1)	4,73 (1)		3,19 (1)		10,8		
20 h	Ni _{3+x} Sn ₄	<i>C2/m</i>	70 (2)	12,452 (1)	4,0801 (3)	5,2092 (5)	103,591 (6)	9,26	15,6	27,3
	Si	<i>Fd$\bar{3}m$</i>	28 (2)	5,4301 (7)				6,73		
	SnO ₂	<i>P4₂/mnm</i>	1 (1)	4,737		3,185		18,3		
	Sn	<i>I4₁/amd</i>	1 (1)	5,8317		3,1813		18,8		
45 h	Ni _{3+x} Sn ₄	<i>C2/m</i>	78 (2)	12,461 (3)	4,086 (1)	5,208 (2)	103,74 (2)	4,45	10,2	9,7
	Si	<i>Fd$\bar{3}m$</i>	21 (2)	5,431 (1)				4,57		
	Sn	<i>I4₁/amd</i>	1 (1)	5,8317		3,1813		5,32		

	Teneur en silicium (%)	Temps de broyage	Phase	Groupe d'espace	Quantité de phase (% _m)	Paramètres de maille			$\beta(^{\circ})$	R _B	R _{wp}	χ^2
						a (Å)	b (Å)	c (Å)				
A	10%	1 h	Ni _{3+x} Sn ₄	<i>C2/m</i>	69 (2)	12,411 (1)	4,0761 (2)	5,211 (1)	103,815 (8)	4,35		
			Si	<i>Fd$\bar{3}m$</i>	11 (1)	5,428 (1)				4,75		
			Al	<i>Fm$\bar{3}m$</i>	5 (1)	4,04580				11,2	14,9	30,4
			SnO ₂	<i>P4₂/mnm</i>	1 (1)	4,737 (2)		3,184 (2)		13,8		
			C	<i>P6₃/mmc</i>	14 (1)	2,471 (2)		6,717 (2)		9,37		
		5 h	Ni _{3+x} Sn ₄	<i>C2/m</i>	86 (2)	12,418 (2)	4,077 (1)	5,2110 (5)	103,79 (1)	4,90		
			Si	<i>Fd$\bar{3}m$</i>	10 (2)	5,430 (1)				10,6		
			Al	<i>Fm$\bar{3}m$</i>	3 (1)	4,04580				11,3	12,9	20,2
			SnO ₂	<i>P4₂/mnm</i>	1 (1)	4,738 (2)		3,183 (2)		5,97		
		10 h	Ni _{3+x} Sn ₄	<i>C2/m</i>	90 (3)	12,428 (2)	4,078 (1)	5,210 (2)	103,81 (2)	5,22		
			Si	<i>Fd$\bar{3}m$</i>	9 (2)	5,433 (2)				13,3	11,8	15,2
			SnO ₂	<i>P4₂/mnm</i>	1 (1)	4,743 (4)		3,184 (4)		16,4		
		20 h	Ni _{3+x} Sn ₄	<i>C2/m</i>	88 (4)	12,386 (3)	4,070 (1)	5,205(1)	104,23 (2)	1,87		
			Si	<i>Fd$\bar{3}m$</i>	11 (2)	5,432 (2)				5,07	8,15	8,21
			SnO ₂	<i>P4₂/mnm</i>	1 (1)	4,740 (2)		3,184 (3)		8,27		
	20%	1 h	Ni _{3+x} Sn ₄	<i>C2/m</i>	61 (2)	12,435 (1)	4,0788 (1)	5,209 (1)	103,676(5)	3,98		
			Si	<i>Fd$\bar{3}m$</i>	32 (2)	5,429 (1)				3,71		
			Al	<i>Fm$\bar{3}m$</i>	4 (1)	4,04580				5,48	11,7	17,1
			SnO ₂	<i>P4₂/mnm</i>	1 (1)	4,727 (2)		3,190 (2)		17,2		
			C	<i>P6₃/mmc</i>	2 (1)	2,454 (2)		6,724 (3)		15,8		
		5 h	Ni _{3+x} Sn ₄	<i>C2/m</i>	66 (2)	12,436 (1)	4,078 (2)	5,2099 (4)	103,691 (5)	4,70		
			Si	<i>Fd$\bar{3}m$</i>	30 (2)	5,4297 (6)				3,26	12,6	19,9
			Al	<i>Fm$\bar{3}m$</i>	3 (1)	4,04580				4,85		

VI.

30%

		SnO ₂	<i>P4₂/mnm</i>	1 (1)	4,73 (1)		3,18 (2)	12,6		
		Ni _{3+x} Sn ₄	<i>C2/m</i>	67 (3)	12,447 (2)	4,0786 (6)	5,209 (1)	103,63 (1)	2,70	
	10 h	Si	<i>Fd3m</i>	30 (3)	5,432 (1)				3,60	10,8 12,1
		SnO ₂	<i>P4₂/mnm</i>	1 (1)	4,73 (1)		3,18 (2)		6,50	
		Sn	<i>I4₁/amd</i>	2 (1)	5,833 (1)		3,183 (1)		3,43	
		Ni _{3+x} Sn ₄	<i>C2/m</i>	73 (2)	12,291 (7)	4,049 (2)	5,202 (2)	104,70 (2)	3,17	
	20 h	Si	<i>Fd3m</i>	26 (1)	5,432 (2)				5,23	9,39 4,39
		Sn	<i>I4₁/amd</i>	1 (1)	5,858 (2)		3,175 (1)		5,06	
		Ni _{3+x} Sn ₄	<i>C2/m</i>	46 (2)	12,415 (1)	4,0760 (4)	5,2115 (5)	103,801 (7)	5,24	
		Si	<i>Fd3m</i>	44 (2)	5,4288 (5)				4,85	
	1 h	Al	<i>Fm3m</i>	5 (1)	4,04580				7,92	16,9 32,9
		SnO ₂	<i>P4₂/mnm</i>	1 (1)	4,735 (2)		3,1860 (7)		13,1	
		C	<i>P6₃/mmc</i>	4 (1)	2,47 (1)		6,718 (9)		7,59	
		Ni _{3+x} Sn ₄	<i>C2/m</i>	47(2)	12,422 (2)	4,075 (1)	5,210 (1)	103,77(1)	3,84	
		Si	<i>Fd3m</i>	44 (2)	5,430 (1)				4,16	
	5 h	Al	<i>Fm3m</i>	3 (1)	4,04580				4,96	11,0 12,7
		SnO ₂	<i>P4₂/mnm</i>	1 (1)	4,742 (3)		3,156 (2)		17,2	
		Sn	<i>I4₁/amd</i>	5 (1)	5,826 (2)		3,183 (1)		3,16	
		Ni _{3+x} Sn ₄	<i>C2/m</i>	68 (2)	12,409 (1)	4,0765 (3)	5,2120 (5)	103,83 (2)	4,20	
	10 h	Si	<i>Fd3m</i>	31 (2)	5,4301 (6)				1,93	10,8 16,2
		SnO ₂	<i>P4₂/mnm</i>	1 (1)	4,736 (2)		3,184 (2)		16,0	
		Ni _{3+x} Sn ₄	<i>C2/m</i>	74 (2)	12,404 (4)	4,070 (1)	5,205 (2)	104,05 (2)	6,05	
	20 h	Si	<i>Fd3m</i>	24 (2)	5,432 (1)				7,89	12,6 9,66
		SnO ₂	<i>P4₂/mnm</i>	1 (1)	4,736 (2)		3,184 (2)		16,9	
		Sn	<i>I4₁/amd</i>	1 (1)	5,806 (2)		3,198 (2)		7,02	

Annexe B

Calculs et interprétation des profils niveaux hauts et bas

Plusieurs phénomènes (tels qu'un problème de chargeabilité ou une formation continue de SEI) peuvent entraîner des pertes de capacité pendant le cyclage. De plus, les tests galvanostatiques réalisés dans cette étude ont été faits en demi-cellule (avec une réserve illimitée en lithium) : une stabilité apparente de la capacité peut cacher une consommation irréversible en lithium qui serait pénalisante face à une vraie positive (avec une quantité de lithium limitée). Classiquement, la formation de SEI est caractérisée dans la littérature par le calcul de l'efficacité de charge (rapport entre la capacité de délithiation et la capacité de lithiation). Néanmoins, l'efficacité de charge intègre en plus de la formation de la SEI, la perte de capacité réversible ; elle ne permet donc pas de dissocier la formation de la SEI seule.

Pour différencier ces phénomènes deux paramètres nommés profil « niveau bas » (NB) et profil « niveau haut » (NH) ont été déterminés.

Le profil NB représente le cumul de la quantité de lithium non restituée lors de la décharge (délithiation). C'est une mesure de l'irréversible cumulée.

Le profil NH est une mesure du lithium total consommé à l'état chargé.

La Figure B-1 est une représentation schématique des niveaux haut et bas pour les trois premiers cycles.

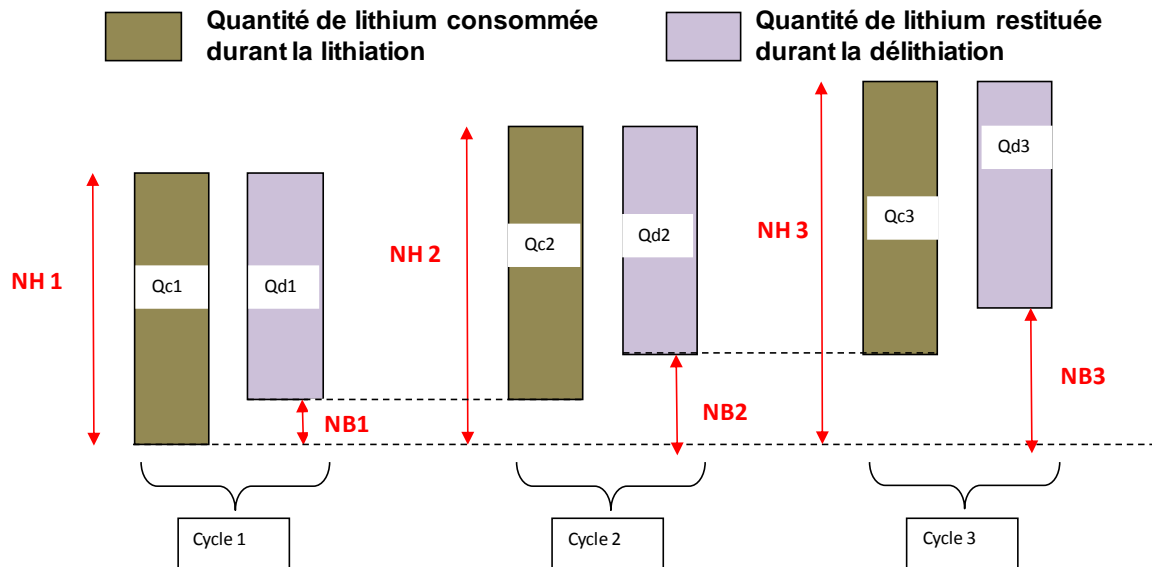


Figure B-1 : Vue schématique des niveaux haut et bas

Pour calculer le profil niveau bas, l'Équation B.1 est utilisée (tous ces profils sont normalisés par rapport à un cycle de référence).

$$NB_n = \frac{\sum_{i=1}^n (Qch_i - Qdéch_i)}{\sum_{i=1}^{ref-1} (Qch_i - Qdéch_i) + Qch_{ref}} \times 100 \quad \text{Équation B.1}$$

avec $Qdéch_i$ la capacité délithiée au cycle i

Qch_i la capacité lithiée au cycle i

Qch_{ref} la capacité lithiée du cycle de référence (souvent le 3^{ème} cycle)

Pour calculer le profil niveau haut, l'Équation B.2 est utilisée.

$$NH_n = \frac{Qch_n + \sum_{i=1}^{n-1} (Qch_i - Qdéch_i)}{\sum_{i=1}^{ref-1} (Qch_i - Qdéch_i) + Qch_{ref}} \times 100 \quad \text{Équation B.2}$$

Elle équivaut à l'Équation B.3

$$NH_n = NB_{n-1} + \frac{Qch_n}{\sum_{i=1}^{ref-1} (Qch_i - Qdéch_i) + Qch_{ref}} \times 100 \quad \text{Équation B.3}$$

Interprétation des niveaux haut et bas

Le profil niveau bas peut augmenter ou être stable (il ne peut *a priori* pas diminuer car cela voudrait dire que du lithium consommé de manière irréversible peut être réutilisé pour le cyclage). La variation de niveau bas entre le cycle n et le cycle n-1 est:

$$NB_n - NB_{n-1} = \frac{Qch_n - Qdéch_n}{C} \times 100 \quad \text{Équation B.4}$$

avec $C = \sum_{i=1}^{ref-1} (Qch_i - Qdéch_i) + Qch_{ref}$

Si le niveau bas est stable ($NB_n - NB_{n-1} = 0$) alors $Qch_n = Qdéch_n$. C'est le cas idéal où la capacité chargée est égale à la capacité déchargée (l'efficacité coulombique est égale à 100%). Cela signifie qu'il n'y a pas de lithium perdu de manière irréversible entre le cycle n-1 et le cycle n.

Si le profil niveau bas augmente ($NB_n - NB_{n-1} > 0$) alors $Qch_n > Qdéch_n$. Cela signifie qu'il y a une perte de lithium irréversible entre la lithiation et la délithiation au cycle n. Une augmentation continue du profil niveau bas est caractéristique d'une SEI instable qui consomme de manière irréversible du lithium à chaque cycle.

Le profil niveau haut peut diminuer, augmenter ou être stable. La variation de niveau haut entre le cycle n et le cycle n-1 est:

$$NH_n - NH_{n-1} = \frac{(Qch_n - Qch_{n-1}) + (Qch_{n-1} - Qdéch_{n-1})}{C} \times 100 \quad \text{Équation B.5}$$

Dans cette équation $(Qch_{n-1} - Qdéch_{n-1})$ est la capacité irréversible du cycle n-1 (donc supérieure ou égale à 0). $(Qch_n - Qch_{n-1})$ est la différence de capacité lithiée entre le cycle n-1 et le cycle n.

Supposons qu'il n'y ait pas de perte irréversible en lithium donc :

$$NH_n - NH_{n-1} = \frac{(Qch_n - Qch_{n-1})}{C} \times 100 \quad \text{Équation B.6}$$

Une augmentation de niveau haut signifie que $Qch_n > Qch_{n-1}$, il y a donc une activation de l'électrode (la capacité chargée augmente avec le nombre de cycle).

Une stagnation du profil niveau haut indique une stabilité de la capacité lithiée.

Enfin une baisse du profil niveau haut ($Qch_n < Qch_{n-1}$) révèle une diminution de la chargeabilité de l'électrode (la capacité lithiée diminue avec le nombre de cycle).

Pour interpréter le profil niveau haut dans le cas où il y a une perte irréversible en lithium ($Qch_{n-1} - Qdéch_{n-1} > 0$), il faut regarder la variation de ce profil comparativement au profil niveau bas. Trois exemples de profils sont donnés dans la Figure B-2.

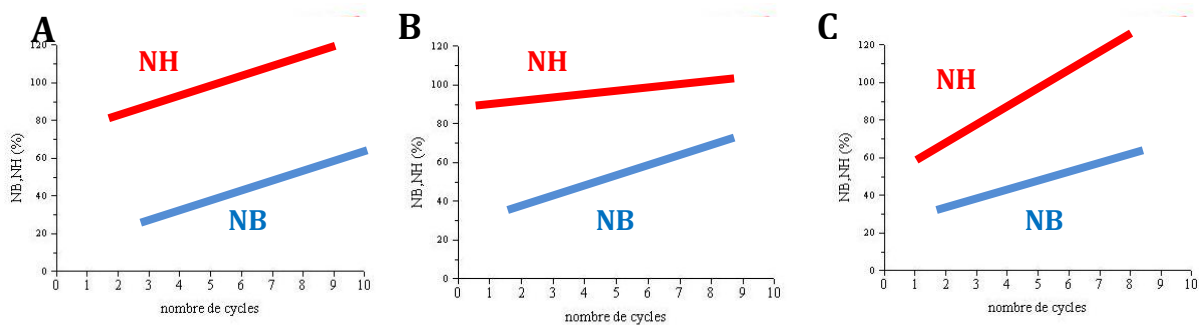


Figure B-2 : Exemples de profils niveaux haut et bas

Dans le cas A, les profils NB et NH augmentent parallèlement. Cette figure est caractéristique d'une SEI instable : il y a un renouvellement continu de la SEI (et donc une consommation irréversible en lithium) mais sans perte de capacité de lithiation. La capacité en fonction du nombre de cycle est stable dans ce cas là malgré une perte en lithium irréversible et continue.

Dans le cas B, le profil niveau bas augmente plus rapidement que le profil niveau haut. Ici, il y a à la fois un problème de consommation irréversible de lithium et de chargeabilité : la capacité cyclée diminue avec le nombre de cycle.

Dans le cas C, qui peut essentiellement se rencontrer en début de cyclage, il y a une activation de l'électrode (le profil niveau haut augmente plus vite que le niveau bas) en même temps qu'une consommation irréversible en lithium.

Le profil idéal est constitué de niveaux haut et bas les plus stables possibles ou d'un niveau bas stable et d'un niveau haut qui augmente (activation de l'électrode avec SEI stable).

Optimisation de matériaux composites du type Si/Intermétallique/Al/C utilisés comme électrode négative dans des accumulateurs Li-ion.

Ce mémoire est consacré à l'étude de matériaux composites innovants du type Si/Intermétallique/Al/C utilisés comme matériaux d'électrodes négatives pour les batteries lithium ion. L'objectif de ces travaux est d'optimiser un matériau de composition 20Ni-48Sn-20Si-3Al-9C ayant été développé auparavant pour obtenir les meilleures performances électrochimiques. Ce matériau se présente sous la forme de nanoparticules de silicium enrobées par une matrice submicrométrique.

Plusieurs stratégies ont été mises en œuvre : optimisation des teneurs en carbone et en silicium, influence de l'état de surface du silicium sur les propriétés électrochimiques et remplacement de l'intermétallique $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$ par d'autres alliages : un composé zinc-aluminium $\text{Al}_{0,23}\text{Zn}_{0,77}$ et deux intermétalliques Cu_6Sn_5 et CoSn .

Les composés intermétalliques ont été synthétisés par métallurgie des poudres et les matériaux composites par mécanosynthèse. Les propriétés chimiques et structurales de ces matériaux ont été déterminées par microsonde de Castaing, diffraction des rayons X et microscopies électroniques. Les caractérisations électrochimiques ont été réalisées en demi-cellules (Swagelok et bouton) par cyclage galvanostatique et par voltamétrie cyclique.

Ce mémoire détaille l'influence des paramètres étudiés sur les propriétés structurales. Une large étude a notamment été menée sur l'influence des teneurs en carbone et en silicium sur l'obtention d'une matrice homogène, une condition nécessaire pour atteindre de bonnes performances électrochimiques. Le même type d'étude a été mené sur l'influence de l'effet de surface du Si et la nature de l'alliage utilisé. Il a par exemple été montré de meilleurs résultats électrochimiques pour les intermétalliques présentant une réactivité modérée avec le silicium lors du broyage mécanique.

Les meilleures performances ont été obtenues pour la composition $\text{Ni}_{0,13}\text{Sn}_{0,15}\text{Si}_{0,26}\text{Al}_{0,04}\text{C}_{0,42}$. Ce composite présente une capacité de 650 mAh.g^{-1} pendant 1000 cycles. L'utilisation d'un silicium carboné en surface améliore la stabilité en cyclage de la SEI même si son utilisation reste à optimiser.

Mots clés : Batteries lithium-ion, matériau composite, silicium, étain, carbone, électrode négative, matériau nanostructuré.

Optimization of composite materials Si/Intermetallic/Al/C used as negative electrode in Li-ion batteries.

This study focuses on the optimization of innovative composite materials Si/Intermetallic/Al/C used as negative electrode in lithium-ion batteries. The aim of this work is optimize the composition of a 20Ni-48Sn-20Si-3Al-9C composite to improve its electrochemical performances. All materials are made up of silicon nanoparticles embedded in a sub micrometrical matrix.

Several issues have been studied in this essay: optimization of the silicon and carbon contents, influence of the silicon surface composition, and substitution of the former intermetallic $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$ by other ones: zinc aluminium compound $\text{Al}_{0,23}\text{Zn}_{0,77}$ and two intermetallics Cu_6Sn_5 et CoSn .

Metallic compounds and composites have been synthesised by powder metallurgy and mechanical alloying, respectively. Their chemical and structural properties have been determined by electron probe microanalysis, X-ray diffraction, scanning electron microscopy and transmission electron microscopy. Electrochemical characterisations have been carried out by galvanostatic cycling and cyclic voltammetry in coin and Swagelok half cells.

This report details the influence of the studied parameters on the structural properties of the composite materials. A large study was devoted to the influence of carbon and silicon contents on the achievement of a homogeneous matrix, which is mandatory to get good electrochemical performances. Influence of the composition of silicon surface and intermetallic on the microstructure and electrochemical properties of the composites was also studied. Thus, we have shown that intermetallics reacting moderately with Si during mechanical alloying have better electrochemical properties.

The best electrochemical properties have been obtained for the nominal composition $\text{Ni}_{0,13}\text{Sn}_{0,15}\text{Si}_{0,26}\text{Al}_{0,04}\text{C}_{0,42}$. This material provides a reversible capacity of 650 mAh.g^{-1} during 1000 cycles. The use of carbon coated silicon improves the stability of the SEI during cycling even if this composite still has to be optimized.

Keywords: Lithium-ion Batteries, composite materials, silicon, tin, carbon, negative electrode, nanostructured material.
